

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Producción y caracterización óptica de películas
delgadas amorfas de SiC y SiC:H mediante
pulverización catódica de radiofrecuencia**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciada en Física

AUTOR

Liz Margarita Montañez Huamán

ASESORES

Bram Leo Willems

Roland Weingärtner

Lima - Perú

2012

Dedicatoria

*A mis padres Basilio y Rufina y a mis hermanos Edith, Nancy, Kevin y Geraldine con mucho
cariño dedico cada día de esfuerzo empleado es este trabajo de investigación*

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis dos asesores: El Dr. Roland Weingärtner de la Pontificia Universidad Católica del Perú director de este trabajo de investigación y al Dr. Bram Leo Willems de la Universidad Mayor de San Marcos. Por el apoyo y confianza que han depositado en mi persona, para emprender la elaboración de esta tesis.

Me gustaría expresar mi agradecimiento al Mg. Andrés Guerra Torres por los conocimientos que me ha transmitido, por brindarme su amistad y por su paciencia en la revisión de este trabajo. Al Mg. Francisco De Zela por su apoyo en mi formación científica y personal.

A la facultad de física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, institución que me brindó los primeros conocimientos para el desenvolvimiento en mi carrera, por medio de sus excelentes profesores de pregrado.

A la Pontificia Universidad Católica del Perú por haberme formado en el ámbito científico y por el apoyo económico a través del fondo de investigación entregado por la Dirección y Gestión de Investigación (DGI).

A los laboratorio de la Pontificia Universidad Católica del Perú: Ciencia de los Materiales #4 (Sección Física), que me permitió usar del equipo de pulverización catódica y su sistema de tratamiento térmico. A Milka Cajahuanca, encargada del Laboratorio de análisis instrumental (Sección Química) por darme el acceso al equipo de transmitancia UV/VIS/NIR.

Doy gracias a mi familia y amigos que me han animado en todo este tiempo.

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta un estudio sistemático de las propiedades ópticas de películas delgadas de a -SiC y a -SiC:H, crecidas en una atmósfera de argón e hidrógeno con la técnica pulverización catódica de radiofrecuencia. La caracterización óptica fue realizada a través de medidas espectroscópicas de transmisión UV/VIS/NIR en incidencia normal. El espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de las películas fueron calculados a partir de estos espectros de transmitancia. El ancho de banda fue determinado usando diferentes modelos del coeficiente de absorción. Asimismo, se reporta la existencia del foco de Urbach de las películas estudiadas. Se ha encontrado dos caminos para mejorar las propiedades ópticas de las películas: la saturación de los enlaces libres con la incorporación de hidrógeno y una temperatura óptima del tratamiento térmico a 400 °C.

Abstract

In this work we present a systematic study of the optical properties of a -SiC and a -SiC:H thin films grown in an argon-hydrogen mixture by reactive radio frequency magnetron sputtering . The optical characterization was performed through the UV/VIS/NIR spectroscopy technique measured at normal incidence. The film thickness, refractive index, and absorption coefficient were calculated from the transmittance spectrum. The optical bandgap was determined using different models of the absorption coefficient. Furthermore, the existence of the Urbach focus is reported. We found two ways to improve the optical properties. The incorporation of hydrogen passivates effectively the dangling bonds. An optimal annealing temperature at 400 °C is observed leading to a maximum value of the bandgap.

Contenido

Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Resumen	IV
Índice	1
Lista de figuras.....	3
Lista de Tablas	6
CAPÍTULO I	7
1. Introducción.	7
1.1. Carburo de silicio (SiC).	9
1.1.1. Propiedades fundamentales del carburo de silicio.	9
1.1.2. Aplicaciones del carburo de silicio.	11
1.2. Objetivos.	12
1.2.1. Objetivo general.	12
1.2.2. Objetivos específicos.	12
CAPÍTULO II	13
2. Fundamento teórico.	13
2.1. Teoría de bandas de energía y ancho de banda.	13
2.2. Densidad de estados electrónicos conjunta.	17
2.3. Probabilidad de transición y derivación del coeficiente de absorción.	18
2.4. Absorción fundamental en cristales.	21
2.4.1. Absorción directa.	21
2.4.2. Absorción indirecta.	25
2.5. Absorción fundamental en sólidos amorfos.	26
2.5.1. Absorción de Tauc.	27
2.5.2. Absorción de Urbach.	27

CAPÍTULO III.....	29
3. Técnicas experimentales y determinación de las constantes ópticas.	29
3.1. Preparación de las muestras.	29
3.1.1. Pulverización catódica (sputtering).....	29
3.1.2. Descripción general del equipo de pulverización catódica.	32
3.1.3. Películas delgadas amorfas de SiC y SiC:H.	33
3.2. Tratamiento térmico de las muestras.	35
3.3. Medidas espectroscópicas de transmisión.	36
3.3.1. Fundamentos de la técnica de transmisión UV/VIS/NIR.	36
3.3.2. Medidas de transmisión UV/VIS/NIR.	38
3.4. Determinación de las constantes ópticas.....	38
3.4.1. Método de Swanepoel.....	38
3.4.2. Refinamiento del método Swanepoel (Método de Guerra).	43
CAPÍTULO IV	46
4. Resultados y discusión.....	46
4.1. Cálculo de las constantes ópticas (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción).....	46
4.2. Estudio de la influencia de hidrógeno.....	48
4.3. Estudio de la influencia del tratamiento térmico.	50
CAPÍTULO V.....	57
5. Conclusiones.	57
CAPÍTULO VI.....	59
6. Referencias.....	59
6.1 Artículos publicados en revistas arbitradas.....	59
6.2 Artículos relacionados al trabajo de tesis presentado.	59

Lista de figuras

<i>Figura 1.1 Representación esquemática del sistema α-SiC:H integrado con una celda fotovoltaica de α-Si:H (Zhu, et al., 2010). Este dispositivo fue usado como fotocátodo para producir hidrógeno mediante el principio de electrolisis de las moléculas de agua. El α-SiC:H utilizado en este fotocátodo posee alta fotocorriente y muestra una excelente durabilidad al ser inmersa en la solución electrolítica.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 1.2 Estructura atómica del SiC: Enlace tetraédrico del Si-C a), formada por cuatro átomos de carbono y un átomo de silicio en el centro, Estructura del 3C-SiC b), Estructura del 4H-SiC c) y Estructura del 6H SiC d), las imágenes se encuentran en el libro de Wijesundara (Wijesundara & Azevedo, 2011).</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.1 Espectros de energía para una cadena lineal de átomos iguales.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.2 Coeficiente de absorción en escala logarítmica en función de la energía, correspondiente a una película amorfa de α-SiC:H depositada en un flujo de 15sccm de H_2. En la figura se distinguen tres regiones I, II y III con distinta dependencia de energía. La región I es conocida como la absorción de Tauc (zona de absorción fundamental), la región II como el borde de Urbach (zona de absorción exponencial) y la región III es la zona de los defectos.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.1 Imagen del interior de la cámara durante un proceso de deposición. Se puede observar dos de tres magnetrones del sistema así como el brillo del plasma y el porta-muestra con los substratos donde crecen las películas delgadas.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3.2 La pulverización catódica se origina por la colisión entre los iones incidentes y los átomos de la superficie del objetivo. Este proceso se puede dividir en tres regímenes, dependiendo de la energía empleada. a) Very low energy (30-50 eV): El ión llega con energía despreciable y es reflejado sin interactuar con el objetivo. b) Knock-on energy regime (~40-1000 eV): El ión transfiere parte de su energía al blanco y el resto de energía hace que se desprendan átomos de la superficie del átomo. c) High energy implantation (~10-60 keV): El ión llega con una energía elevada y se implanta en el blanco. En este caso puede o no ocurrir la pulverización de los átomos, ya que, el ion transfiere su energía después de quedar atrapado (Seshan, 2002).</i>	<i>30</i>

<i>Figura 3.3 Representación esquemática del sistema de pulverización catódica.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.4 Imagen del equipo de pulverización catódica utilizada para la deposición de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H a). Imagen de la cámara de vacío por dentro b). Este equipo pertenece al Laboratorio de ciencia de los materiales #4 de la Pontificia Universidad Católica del Perú.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.5 Imagen del horno usado para el calentamiento de las películas. Este equipo pertenece al Departamento de Ciencias, Sección Física, de la Pontificia Universidad Católica del Perú y está ubicado en el Laboratorio de ciencia de los materiales #4 del pabellón de física.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3.6 Esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.7 Reflexión, propagación y transmisión de la luz a través de un medio óptico.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 3.8 Espectrofotómetro usado para la medición de los espectros de transmisión UV/VIS/NIR de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Este equipo pertenece al Departamento de Ciencias, Sección Química, de la Pontificia Universidad Católica del Perú y está ubicado en el Laboratorio de análisis instrumental de la facultad de química.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.9 Bosquejo del comportamiento de la luz que pasa a través de una película delgada depositada sobre un sustrato transparente, en la cual se observa el fenómeno de múltiples reflexiones en el sistema aire/película/sustrato.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 3.10 Ejemplo del espectro de transmisión de una película de a-SiC:H preparada con un flujo de 15 sccm de H₂. La figura muestra las 4 regiones de absorción estudiadas por Swanepoel.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3.11 Ajuste del espectro de transmitancia de la figura 3.10.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.12 Coeficiente de absorción y espesores calculados a), Índice de refracción b). Los parámetros fueron calculados con el método de Guerra y de Swanepoel. Los espectros pertenecen a una película de a-SiC:H preparada con un flujo de hidrogeno de 15 sccm y tratada térmicamente a 400°C.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.1 Espectros de transmitancia óptica UV/VIS/NIR medidos a temperatura ambiente de películas depositadas sobre sustratos de CaF₂ utilizando diferentes valores de flujo de hidrógeno durante el proceso de crecimiento 0, 5 y 15 sccm a), Índice de</i>	

refracción b) y coeficiente de absorción c) en función de la longitud de onda, calculados con el método de Guerra (Guerra et al, 2013).	47
Figura 4.2 Coeficiente de absorción en escala logarítmica en función de la energía de los fotones, de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con flujos de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno, E_{04} es el ancho de banda a), ajuste de Tauc mostrando una buena relación lineal b).	49
Figura 4.3 Espectros de transmitancia a), coeficiente de absorción b), e índice de refracción c), en función de la longitud de onda de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con flujos de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno. Las películas fueron tratadas térmicamente de 300 a 700 °C en pasos de 100 °C.	50
Figura 4.4 Coeficiente de absorción en escala logarítmica en función de la energía de los fotones de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con concentraciones de 0sccm a), 5sccm b) y 15 sccm c) de hidrógeno. Los espectros fueron tratados térmicamente de 300 °C a 700 °C en pasos de 100°C por 15 minutos cada uno. El foco de Urbach fue determinado a partir de un ajuste global realizado con todos los espectros de absorción de cada película. En las gráficas insertas se muestra el cambio de la energía de Urbach en función de la temperatura del tratamiento térmico.	52
Figura 4.5 Dependencia del valor E_{04} en función de la energía de Urbach E_U de las películas crecidas con de 0, 5 y 15 sccm de flujo de hidrógeno mostrando una buena dependencia lineal.	54
Figura 4.6 Ancho de banda en función de la temperatura del tratamiento térmico de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con de 0, 5 y 15 sccm de flujo de hidrógeno. El ancho de banda fue determinado por el modelo de Tauc, usando los parámetros obtenidos a partir del modelo de Cauchy-Urbach y el valor E_{04}	55

Lista de Tablas

<i>Tabla 1.1 Propiedades fundamentales del SiC, Si, GaAs y del diamante (Gerhardt, 2005; Jayant, 2011; Wijesundara & Azevedo, 2011).....</i>	<i>10</i>
<i>Tabla 2.1 Condiciones y parámetros usados durante la deposición de las películas de a-SiC y a-SiC:H. La presión básica antes de iniciar cada proceso fue de $\sim 4 \times 10^{-6}$ mbar. ...</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 4.1 Valores de los parámetros A y B de la expansión de Cauchy ($n = A + B/\lambda^2$) del índice de refracción de las películas crecidas con flujos de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 4.2 Valores del ancho de banda de las películas según el modelo de Tauc y el valor E_{04}.</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 4.3 Comparación de los valores del del foco de Urbach y el valor E_0'.</i>	<i>55</i>

CAPÍTULO I

1. Introducción.

Los materiales semiconductores con un amplio ancho de banda como por ejemplo el carburo de silicio (SiC), son de creciente interés por sus potenciales aplicaciones tecnológicas en dispositivos opto-electrónicos y foto-electroquímicos, tales como: sensores ópticos, dispositivos que emiten luz, fotodiodos, celdas solares, circuitos diseñados para operar a altas temperaturas, potencias y frecuencias (Zhu, et al., 2010; Gerhardt, 2011).

Los semiconductores amorfos presentan estados localizados en el interior de la banda prohibida y defectos de diversos orígenes tales como los enlaces libres. Las propiedades de estas películas amorfas pueden ser mejoradas al dopar el material con el fin de reducir los estados localizados presentes en estos sistemas. Particularmente, en el caso del SiC la incorporación de hidrógeno inhibe la formación de enlaces libres, como es bien conocido en el caso de silicio amorfo hidrogenado (Street, et al., 1991). De esta manera se reducen estados localizados en la banda prohibida, resultando en el incremento del ancho de banda. En el caso del carburo de silicio amorfo (α -SiC), se ha observado un aumento del ancho de banda con la incorporación de hidrógeno de 1.8 a 2 eV (ancho de banda de Tauc). Dichas características hacen de este material un buen candidato para el diseño de dispositivos foto- electroquímicos (ver figura 1.1, Zhu, et al., 2010). Desde el punto de vista técnico, el estudio de sistemas amorfos es ventajoso en vista de que involucra procedimientos de preparación sencillos y de bajo costo. Además, los semiconductores amorfos presentan un comportamiento semejante al de sus contrapartes cristalinas (Singh & Shimakawa, 2003).

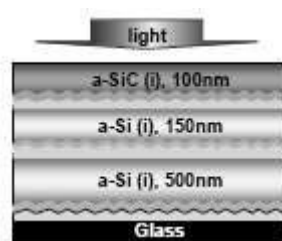


Figura 1.1 Representación esquemática del sistema α -SiC:H integrado con una celda fotovoltaica de α -Si:H (Zhu, et al., 2010). Este dispositivo fue usado como fotocátodo para producir hidrógeno mediante el principio de electrolisis de las moléculas de agua. El α -SiC:H utilizado en este fotocátodo posee alta fotocorriente y muestra una excelente durabilidad al ser inmersa en la solución electrolítica.

El presente trabajo está enfocado al estudio de la influencia del hidrógeno en la matriz del carburo de silicio amorfo. Las películas delgadas han sido depositadas por la técnica pulverización catódica de radiofrecuencia usando un objetivo de SiC cristalino de alta pureza para preservar la estequiometría del material. La caracterización óptica ha sido realizada mediante medidas espectroscópicas de transmisión óptica en incidencia normal. A partir del espectro de transmitancia medido y usando el método propuesto por Guerra et al (Guerra, et al., 2013), se calcula el coeficiente de absorción, índice de refracción y espesor de las películas. En la literatura existen diferentes representaciones del coeficiente de absorción para determinar el ancho de banda de películas amorfas. Estos modelos están descritos por parámetros que dan información del grado de desorden estructural y ancho de banda del material. En el presente trabajo, se utilizan tres representaciones distintas de la absorción fundamental. Adicionalmente, se ha estudiado los cambios inducidos en estos parámetros cuando las películas son sometidas a tratamientos térmicos controlados.

Típicamente las películas de carburo de silicio amorfo hidrogenado (*a*-SiC:H) son preparadas mediante la técnica deposición química en fase de vapor activada por plasma (PECVD). Diversos trabajos aseguran que con esta técnica es posible controlar el contenido de carbón y por ende el ancho de banda (Gerhardt, 2011; Conde, et al., 1999; Pereyra, et al., 2000; Zhu, et al., 2010). En el presente trabajo de tesis se han obtenido resultados similares con películas delgadas depositadas por pulverización catódica de radiofrecuencia, lográndose controlar las constantes ópticas y el ancho de banda a través de la variación del flujo de gas de hidrógeno. Los cálculos de los espesores de las películas estudiadas indican valores del orden de 400 nm (películas suficientemente delgadas), lo que se ve reflejado en el bajo patrón de interferencia presente en el espectro de transmitancia. Esta información permite asegurar que el ancho de banda se obtiene de la región fundamental del coeficiente de absorción (Guerra, et al., 2011).

Una de las constantes ópticas importantes en películas amorfas es el foco de Urbach, el cual es considerado como una representación de la energía de la banda prohibida del material en ausencia de desorden (Guerra, et al., 2011; Zhang, et al., 1992). En el cuarto capítulo (resultados y discusión) se reporta y evalúa las implicancias del foco de Urbach de las muestras producidas de SiC amorfo y dopado con diferentes flujos de gas de hidrógeno.

1.1. Carburo de silicio (SiC).

El SiC, conocido también con el nombre de *carborundo*, es un semiconductor que tiene la propiedad del polimorfismo; es decir, se encuentra en una variedad de formas cristalinas polimórficas. El SiC es un compuesto que pertenece al grupo IV-IV y presenta principalmente enlaces covalentes (covalente 88 % e iónico 22 %) (Yoon, 1998).

1.1.1. Propiedades fundamentales del carburo de silicio.

El carburo de silicio cristalino (*c*-SiC) existe aproximadamente en 250 formas llamados politipos. La estructura del SiC es una capa tetraédrica de carbón (C) y silicio (Si), la diferencia entre los politipos es la orientación en la que están apiladas las capas de los tetraedros. Los principales politipos son: 6H(α)-SiC, 4H-SiC y 3C (β)-SiC. (Wijesundara & Azevedo, 2011). La estequiometria del SiC depende fuertemente del método y los parámetros de deposición (Pereyra, et al, 2000).

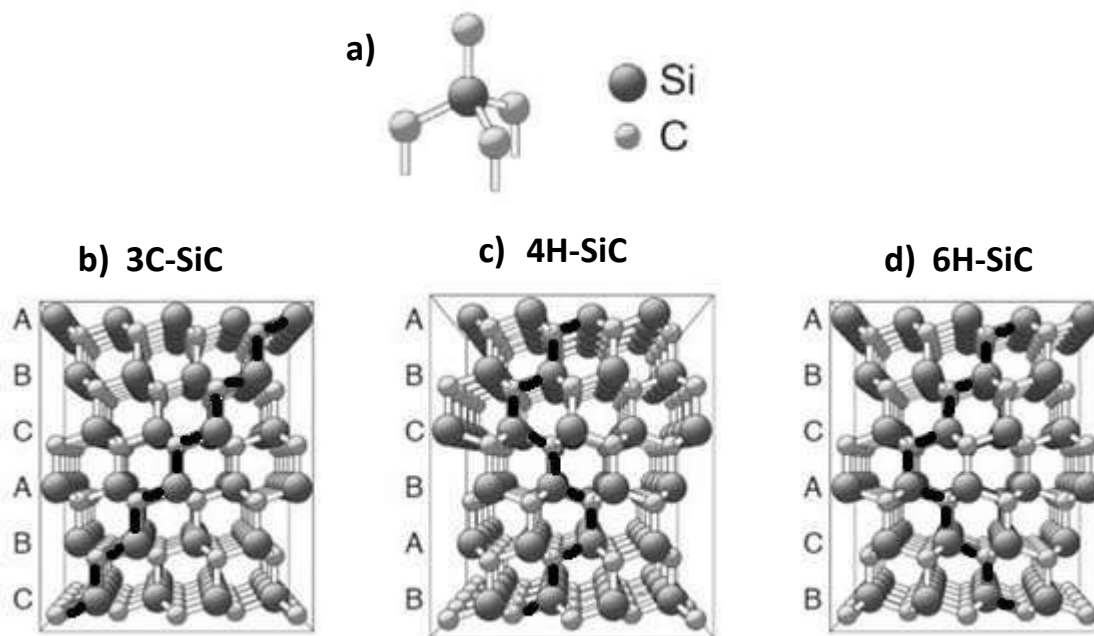


Figura 1.2 Estructura atómica del SiC: Enlace tetraédrico del Si-C a), formada por cuatro átomos de carbón y un átomo de silicio en el centro, Estructura del 3C-SiC b), Estructura del 4H-SiC c) y Estructura del 6H SiC d), las imágenes se encuentran en el libro de Wijesundara (Wijesundara & Azevedo, 2011).

En la figura 1.2 se muestran los principales politipos del SiC. Notar que cada átomo de Si y C tiene un enlace tetraédrico (cada Si tiene cuatro enlaces C y viceversa).

El SiC un semiconductor que tiene excelentes propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas. Posee alta dureza la cual es superada solo por tres elementos: el diamante, el nitruro de boro y el carburo de boro. Tiene un alto punto de sublimación, elevada estabilidad térmica con una descomposición que empieza a la temperatura de 2000 °C, resistencia a la corrosión y a la oxidación, entre otros. El ancho de banda depende del politipo, pudiendo variar entre 2.39 eV (3C-SiC) y 3.33 eV (2H SiC), característica que hace de este material un candidato para aplicaciones ópticas a temperaturas altas. Este último constituye un límite al silicio (Si) o arseniuro de galio (GaAs), ya que estos materiales poseen un ancho de banda menor a 1.5 eV. (Yoon, 1998; Wijesundara & Azevedo, 2011).

Tabla 1.1 Propiedades fundamentales del SiC, Si, GaAs y del diamante (Gerhardt, 2005; Jayant, 2011; Wijesundara & Azevedo, 2011)

	SiC-3C (β)	SiC-4H	SiC-6H (α)	Si	GaAs	Diamante
estructura cristalina	cúbica	hexagonal	hexagonal	cúbica	cúbica	cúbica
Estructura de la banda	indirecta	indirecta	indirecta	indirecta	directo	indirecta
Estabilidad física	excelente	excelente	excelente	buena	razonable	
Banda prohibida (eV)	2.36	3.23	3.05	1.12	1.43	5.5
Índice de refracción	2.55	2.55	2.55	-	-	-
Constante dieléctrica	9.7	9.7	9.7	11.8	12.8	-
Movilidad del electrón $N_D=10^{16} \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$	750	800	400	1200	6500	-
Movilidad del hueco $N_D=10^{16} \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$	40	115	90	420	320	-
Densidad (g/cm³)	3.17	-	3.21	2.3	5.32	3.5
Conductividad térmica (W/cm.k)	3.9	3.7	4.9	1.48	0.54	6-10
Punto de sublimación (°C)	2830	2830	2830	1420	1240	4000
Campo de ruptura (MV cm⁻¹)	2.12	2.2	2.5	0.25	0.3	-
Voltaje de ruptura(10⁶/V.s)	2	3.3	3.0	0.3	0.4	10
Dureza Mohs	9	9	9	-	-	10
Modulo de Yung (GPa)	370	370	370	179	-	-

En la tabla 1.1. se muestran las propiedades fundamentales de los principales politipos del *c*-SiC, del Si, del GaAs y del diamante. Los semiconductores comúnmente usados y comerciales son el Si y el GaAs, debido a que poseen propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas favorables. El Si y el GaAs son semiconductores que pueden ser dopados con relativa facilidad, haciendo que sus propiedades electrónicas tiendan a mejorar, lo que les convierte en buenos candidatos para el diseño de diversos dispositivos electrónicos (Street, 1991). Sin embargo, a altas temperaturas, los dopantes se difunden alterando su comportamiento eléctrico. El *c*-SiC es una alternativa a estos materiales, al presentar en gran medida un comportamiento similar y además sus propiedades superan por mucho al Si y al GaAs como se muestra en la tabla 1.1.

1.1.2. Aplicaciones del carburo de silicio.

Las bondadosas propiedades del SiC como el amplio ancho de banda y la alta conductividad térmica hacen de este material un candidato prometedor para el diseño de dispositivos optoelectrónicos de alta temperatura, potencia y frecuencia. El SiC conserva la resistencia mecánica a elevadas temperaturas por ello es ideal en motores térmicos. Sus propiedades ópticas permiten el diseño de diodos de emisión de luz y foto-detectores. Su alta dureza lo convierte en uno de los abrasivos más efectivos. Debido a su alta resistencia al desgaste, es empleado en sellos automotrices. Asimismo sus propiedades refractivas hacen que sea empleado como revestimiento para los hornos, calderas o en frenos de alto rendimiento como los usados en los automóviles de carrera o aviones (Yoon, 1998; Jayant, 2011; Wijesundara & Azevedo, 2011).

El SiC es usado también como detector de neutrones, rayos beta o gamma, los cuales están basados en el diodo de schottky o diodos p-n. Lo interesante de usar SiC en detectores de radiación nuclear es que este material opera a elevadas temperaturas y resiste el daño inducido por la radiación mejor que otros semiconductores convencionales como el Si o Ge. Además el SiC tiene una excelente densidad por ello es útil en aplicaciones biomédicas como biosensores o biomenbranas. Las propiedades que hacen que este material sea importante para aplicaciones biomédicas son su inercia química que sugiere la resistencia del material a la corrosión, la alta dureza, el alto modulo elástico y el bajo coeficiente de fricción (Gerhardt, 2005).

1.2. Objetivos.

Los objetivos de este trabajo de investigación se resumen en los siguientes ítems.

1.2.1. Objetivo general.

- Producción y caracterización de las películas delgadas amorfas de SiC y SiC:H a través de la técnica pulverización catódica de radio frecuencia (RF sputtering).

1.2.2. Objetivos específicos.

- Encontrar los parámetros adecuados (flujo de argón, potencia de RF, presión de trabajo y tiempo de deposición) para el crecimiento de las películas delgadas con el espesor deseado.
- Producir películas de α -SiC:H controlando el contenido de hidrógeno.
- Caracterizar las constantes ópticas de las películas, tales como el espesor, índice de refracción, coeficiente de absorción y el foco de Urbach.
- Establecer relaciones entre las constantes ópticas y flujos de hidrógeno empleados durante la síntesis de las películas delgadas de α -SiC:H.
- Establecer los cambios producidos en el ancho de banda y la estructura molecular de las películas como consecuencia de los tratamientos térmicos sobre ellas a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO II

2. Fundamento teórico.

En esta sección se dará una explicación detallada de los conceptos fundamentales necesarios para el entendimiento de las propiedades ópticas de películas delgadas amorfas. Se empezará con una descripción física y matemática de la formación de bandas de energía de una estructura cristalina periódica. Asimismo, se estudiará la interacción de la radiación con la materia utilizando la formulación semiclásica y la teoría de perturbación dependiente del tiempo. Luego se calculará la probabilidad de transición de un electrón entre las bandas de valencia y conducción inducidas por la absorción o emisión de fotones y/o fonones. Finalmente, se estudiará el coeficiente de absorción en sólidos cristalinos cerca de la absorción fundamental y se explicará la aproximación del coeficiente de absorción de sólidos amorfos.

2.1. Teoría de bandas de energía y ancho de banda.

Inicialmente se discutirá el caso más sencillo, el electrón en el átomo de hidrógeno, el cual se encuentra en el estado fundamental $1s$. Luego, se ampliará la discusión para el caso de N átomos de hidrógeno acomodados en una cadena lineal, en el cual se calcularán las energías “*bonding*” (enlazante) y “*antibonding*” (antienlazante). Finalmente, se deducirá de manera cualitativa, la formación de las bandas de energía en un sólido amorfo. Una descripción detallada del tema puede encontrarse en el libro de Sutton (Sutton, 1993).

Consideremos una molécula de hidrógeno en el estado fundamental, en la cual hay interacción coulombiana entre los electrones de cada átomo. Cuando los átomos están muy alejados entre sí la interacción es muy despreciable, por lo que sus niveles energéticos pueden considerarse como, los correspondientes a átomos aislados.

$$H_1|1\rangle = E_f|1\rangle \quad \text{y} \quad H_2|2\rangle = E_f|2\rangle \quad (2.1.1)$$

Los vectores de estado $|1\rangle, |2\rangle = |100\rangle$ de ambos átomos son conocidos, siendo $|1\rangle$ el estado del electrón en el primer átomo, mientras $|2\rangle$ es el estado del electrón en el segundo átomo. De otro lado H_1 y H_2 son los respectivos hamiltonianos y E_f es la energía de ionización del átomo de hidrógeno cuyo valor es de -13.6 eV.

Cuando los átomos se aproximan mutuamente, las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo se vuelven significativas. Para simplificar cálculos se desprecia la interacción electrón-electrón, de manera que, el vector de estado $|\psi\rangle$ (orbital molecular) del electrón en la molécula pueda ser expresada como la combinación lineal de los estados atómicos $|1\rangle, |2\rangle$ (orbitales atómicos).

$$|\psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle \quad (2.1.2)$$

Donde c_1, c_2 son constantes de contribución de los orbitales atómicos $|1\rangle, |2\rangle$ al orbital molecular $|\psi\rangle$. Para determinar las constantes, se reemplaza $|\psi\rangle$ en la ecuación del valor propio: $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, se asume que los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$ son ortonormales y se desprecia el solapamiento de los orbitales de manera que, $\langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = 0$ y $\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1$. Se expresa H_{11} y H_{22} como E_0 . Asimismo, como el hamiltoniano es hermítico ($H_{12} = H_{21}^*$) el elemento de matriz es real, $H_{12} = H_{21} = \beta$. Con estas aproximaciones se encuentran dos energías correspondientes a los estados de enlazamiento E_b y antienlazamiento E_a .

$$\begin{aligned} E_b &= \alpha + \beta \\ E_a &= \alpha - \beta \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

En estas ecuaciones se observan dos términos: la energía de sitio α y la energía *hopping* β . La energía de sitio de la molécula corresponde al átomo aislado y la energía *hopping* cuya contribución es negativa es la interacción entre los núcleos.

Para desarrollar el caso de un gran número de átomos (N), usamos la teoría de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO), en la cual se asocia a cada átomo de hidrógeno un orbital atómico s y se asume que estos átomos forman una base completa, lo que permite expandir $|\psi_N\rangle$ como:

$$|\psi_N\rangle = \sum_{j=1}^N c_j |\psi_j\rangle \quad (2.1.4)$$

Nuevamente la tarea es encontrar los valores de las constantes y las energías. Para ello se reemplaza el estado molecular $|\psi_N\rangle$ en la ecuación del valor propio y se multiplica a la expresión por $\langle p|$, donde p es uno de los sitios de los N átomos; es decir,

$$\sum_{j=1}^N c_j \langle p|H|j\rangle = E \sum_{j=1}^N c_j \langle p|j\rangle \quad (2.1.5)$$

Esta es la ecuación secular de N átomos en una cadena lineal. Para resolver la ecuación 2.1.5 se considera solo la interacción entre primeros vecinos (*Tight Binding model*), este modelo permite elegir la función de onda del sistema como una combinación de orbitales atómicos. Con estas aproximaciones las energías quedan determinadas por:

$$E = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{m\pi}{N+1}\right) \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (2.1.6)$$

Esta es la ecuación de las energías que puede tomar el electrón en un arreglo de átomos distribuidos regularmente en una cadena lineal. En esta expresión los valores de m son positivos, el gráfico de esta función se muestra en la figura 2.1.

En resumen, un electrón en un átomo individual de hidrógeno sólo posee un estado con energía α , llamada también energía de sitio. Cuando el número de átomos N empieza a aumentar se observa energías discretas separadas por regiones en donde no existen orbitales electrónicos. En el caso de un gran número de átomos los niveles de energía se van acumulando en los bordes del espectro. Finalmente, cuando el número de átomos tienden a infinito los niveles de energía tienden a una banda continua con un ancho de $4|\beta|$, centrada en la energía de sitio α .

Hemos visto que las energías de un gran número de átomos, todos iguales y distribuidos en una cadena lineal forman una sola banda continua. Si volvemos a realizar los cálculos, pero ahora para el caso de una cadena lineal con dos tipos de átomos, en su espectro de energía se observarían dos bandas separadas por una región en las que no existen orbitales electrónicos permitidos. A esta región no permitida se le conoce como la banda prohibida.

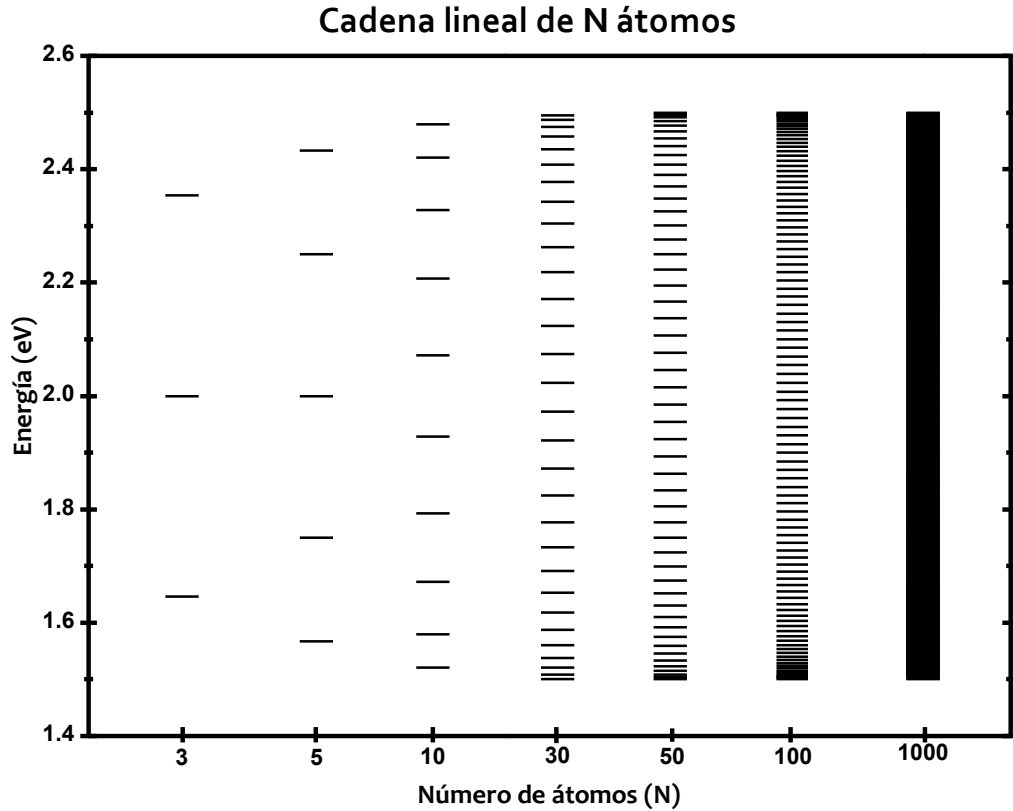


Figura 2.1 Espectros de energía para una cadena lineal de átomos iguales.

Un sólido posee una gran cantidad de átomos (del orden de 6.022×10^{23} átomos). Por ello la estructura de bandas en un sólido es compleja ya que los átomos están densamente agrupados e influyen a los átomos vecinos en forma significativa. En el espectro de energía de un sólido se forman bandas permitidas y bandas prohibidas de energía.

En un cristal perfecto, típicamente se observa una banda prohibida bien definida, mientras que en un sólido amorfo el modelo de las bandas de energía en función del vector k pierde sentido, ya que el teorema de Bloch sólo es aplicable a sistemas con orden a largo alcance. Un concepto que sí es válido para ambas estructuras es la densidad de estados electrónicos.

2.2. Densidad de estados electrónicos conjunta.

La densidad de estados electrónicos $g(E)$ determina el número de estados cuya energía está comprendida en un intervalo de energías definido. Para encontrar $g(E)$ se necesita conocer el número de estados cuánticos en un intervalo $[E, E + \Delta E]$.

Asociemos el volumen de una esfera como V_k y el volumen de un estado en el espacio k como $V_{1 \text{ estado}}$. Así,

$$V_k = \frac{4\pi}{3} k^3, \quad V_{1 \text{ estado}} = \frac{8\pi^3}{l_x l_y l_z} \quad (2.2.1)$$

El número total de estados contenidos en la esfera será:

$$N = 2 \left(\frac{V_k}{V_{1 \text{ estado}}} \right) = \frac{k^3}{3\pi^2} l_x l_y l_z \quad (2.2.2)$$

El número 2 se ha introducido en la ecuación ya que se está considerando la degeneración del espín. ρ es el número de estados por unidad de volumen, $\rho = k^3 / 3\pi^2$.

Las bandas de energía de valencia (E_v) y conducción (E_c) pueden ser modeladas con formas parabólicas siguiendo la aproximación del electrón libre, quedando expresadas como:

$$E_c = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad E_v = E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.2.3)$$

$$E_{cv} = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2u} \quad (2.2.4)$$
$$\frac{1}{u} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

Donde $E_c = E(p_0)$ y m_e^* son la energía y la masa efectiva del electrón en la banda de conducción. $E_v = E(p_0)$ y m_h^* son la energía y la masa efectiva de los huecos en el límite de la banda de valencia. u es la masa efectiva reducida.

La densidad de estados electrónicos conjunta de las bandas de valencia y conducción puede ser escrita como:

$$g_{cv}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2u}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_{cv} - E_g)^{1/2} \quad (2.2.5)$$

Esta expresión es válida para estados cerca de la energía extrema, es decir, en los bordes de las bandas.

2.3. Probabilidad de transición y derivación del coeficiente de absorción.

En este apartado se va a derivar la probabilidad de transición entre diferentes estados cuánticos de un sistema. Una revisión amplia de este tema se encuentra desarrollada en los libros Cohen y Cardona (Cohen & Tannoudji, 1977; Yu, 2004).

Hemos de partir de la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo de un sistema que evoluciona entre los tiempos 0 y t.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = [H^0 + w(t)] |\psi(t)\rangle \quad (2.3.1)$$

$H = H^0 + w(t)$ es el hamiltoniano completo del sistema y $|\psi(t)\rangle$ es el conjunto de auto estados de H. H^0 y $w(t)$ representan las partes del hamiltoniano del sistema independiente y dependiente del tiempo respectivamente. Las soluciones estacionarias del sistema sin perturbación son:

$$H^0 |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle \quad (2.3.2)$$

Donde el subíndice n son todos los números cuánticos, E_n son los auto valores de H^0 y $\{|\varphi_n\rangle\}$ es una base del sistema sin perturbación.

La función de onda $|\psi(t)\rangle$ del hamiltoniano total puede ser expresada como:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k c_k(t) |\varphi_k\rangle \quad (2.3.3)$$

$$\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle = \sum_k c_n(t) \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle = c_n(t)$$

Las constantes $c_n(t)$ son las componentes del ket $|\psi(t)\rangle$ en la base $|\varphi_n\rangle$. Al insertar $|\psi(t)\rangle$ en la ecuación 2.3.1 y multiplicarla por $\langle \varphi_m |$ se obtiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = c_n(t) E_n + \sum_k c_k(t) w_{nk}(t) \quad (2.3.4)$$

Si no hay perturbación, $w_{nk}(t)$ es cero y la ecuación 2.3.4 se reduce a una ecuación diferencial de primer grado cuya solución está dada por:

$$c_n(t) = b_n e^{-iE_n(t)/\hbar} \quad (2.3.5)$$

Donde b_n es una constante que no depende del tiempo. Si $w_{nk}(t) \neq 0$ la solución de la ecuación 2.3.4 es:

$$c_n(t) = b_n(t) e^{-iE_n(t)/\hbar} \quad (2.3.6)$$

Las soluciones 2.3.5 y 2.3.6 son muy cercanas siempre que consideremos que el efecto de $w_{nk}(t)$ es muy pequeño. Substituyendo 2.3.6 en 2.3.4:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n(t) = \sum_k e^{i(E_n - E_k)t/\hbar} w_{nk}(t) b_k(t) \quad (2.3.7)$$

Al considerar que $w_{nk}(t) = \lambda \hat{w}_{nk}(t)$ tal que $\lambda \ll 1$. Los coeficientes $b_n(t)$ se pueden expandir en función de λ .

$$b_n(t) = b_n^0(t) + \lambda b_n^1(t) + \lambda^2 b_n^2(t) + \dots \quad (2.3.8)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^0(t) + \lambda^{(1)} \left[\hbar \frac{d}{dt} b_n^1(t) - \sum_k b_n^0(t) \hat{w}_{nk}(t) e^{-\frac{i(E_n - E_k)t}{\hbar}} \right] \quad (2.3.9)$$

$$\begin{aligned}
& +\lambda^{(2)} \left[\hbar \frac{d}{dt} b_n^2(t) - \sum_k b_n^1(t) \hat{w}_{nk}(t) e^{-\frac{i(E_n-E_k)t}{\hbar}} \right] \\
& +\lambda^{(r)} \left[\hbar \frac{d}{dt} b_n^2(t) - \sum_k b_n^{r-1}(t) \hat{w}_{nk}(t) e^{-\frac{i(E_n-E_k)t}{\hbar}} \right] = 0
\end{aligned}$$

El superíndice en paréntesis de λ indica el orden de perturbación. Para el orden 0 la ecuación 2.3.9 se convierte en $i\hbar \frac{d}{dt} b_n^0(t) = 0$. Para un orden $r \neq 0$ la ecuación 2.3.9 se convierte en:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_n^r(t) = \sum_k \hat{w}_{nk}(t) b_k^{(r-1)}(t) e^{-\frac{i(E_n-E_k)t}{\hbar}} \quad (2.3.10)$$

En el tiempo $t \ll 0$ el sistema está en el estado $|\varphi_i\rangle$, todos los coeficientes $b_n(t)$ son cero excepto $b_i(t)$. Al normalizar el estado $|\psi(t=0)\rangle$ se obtiene $b_n = \delta_{ni}$, y las ecuaciones de orden 0 y 1 quedan expresadas como:

$$\begin{aligned}
b_n^0(t) &= \delta_{ni} \\
b_n^1(t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{w}_{ni}(t') e^{i(E_n-E_i)t'/\hbar}
\end{aligned} \quad (2.3.11)$$

La probabilidad de transición $P_{if}(t)$ esta dada por la expresión $|c_f(t)|^2$. Como el módulo de $c_f(t)$ y $b_f(t)$ son iguales la probabilidad de transición será:

$$P_{if}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' w_{fi}(t') e^{i(E_f-E_i)t'/\hbar} \right|^2 \quad (2.3.12)$$

Esta probabilidad de transición se calcula integrando con respecto al tiempo el producto del término $\hat{w}_{ni}(t')$ que acopla el estado inicial y final a partir de la perturbación.

2.4. Absorción fundamental en cristales.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre una película delgada con suficiente energía, excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción mediante la absorción de un fotón, a este proceso se le denomina absorción fundamental o conductividad óptica asistida por un fotón. Típicamente en un cristal perfecto existen dos tipos de transiciones: directa e indirecta, estas serán descritas en las siguientes secciones.

2.4.1. Absorción directa.

En el proceso de absorción directa el valor del vector de onda correspondiente a un estado inicial en la banda de valencia y un estado final en la banda de conducción es igual, de manera que las transiciones electrónicas verticales son más probables. Para determinar el coeficiente de absorción, primero se va a derivar el hamiltoniano que describe la interacción entre un campo eléctrico y los electrones de Bloch. Consideremos el Hamiltoniano de un electrón no perturbado dado por:

$$H^0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r) \quad (2.4.1)$$

Siendo $V(r)$ la energía potencial. El campo electromagnético será descrito por el potencial vectorial $\mathbf{A}(r, t)$ y el potencial escalar $\phi(r, t)$, con lo cual el hamiltoniano total esta dado por:

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(r, t))^2 - e\phi(r, t) + V(r) \quad (2.4.2)$$

Usaremos el gauge de Coulomb en el cual se considera $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ y $\phi = 0$. Aplicando estas condiciones en la ecuación 2.4.2 y despreciando los efectos no lineales obtenemos:

$$H = H^0 + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.4.3)$$

El segundo término representa la interacción entre el electrón y la radiación electromagnética.

Consideraremos una onda plana de frecuencia ω descrita por el siguiente vector potencial:

$$\mathbf{A}(r, t) = \frac{E}{2q} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \frac{E}{2q} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.4.4)$$

Sean: $|c\rangle = u_{c, \mathbf{k}_c}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r})$ y $|v\rangle = u_{v, \mathbf{k}_v}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r})$ las funciones de onda de Bloch de las bandas de valencia y conducción respectivamente. La probabilidad de transición del electrón por unidad de volumen entre las bandas está dada por:

$$P_{cv} = \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left(\frac{E}{2q\hbar} \right)^2 \left| \int_0^t dt' \int u_{c, \mathbf{k}_c}^* e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} e^{i(\omega_{cv} - \omega)t'} + \int_0^t dt' \int u_{c, \mathbf{k}_c}^* e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} e^{i(\omega_{cv} - \omega)t'} \right|^2 \quad (2.4.5)$$

Donde:

$$M_{cv} = \int u_{c, \mathbf{k}_c}^* e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$M_{cv}^* = \int u_{c, \mathbf{k}_c}^* e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{k}_c) \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v, \mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Siendo M_{cv} y M_{cv}^* elementos de matriz. Podemos hacer $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j + \mathbf{r}'$ donde: \mathbf{R}_j es el vector de red y \mathbf{r} permanece en la celda primitiva.

$$M_{cv} = \left(\sum_j e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{R}_j} \right) \int_{CU} u_{c, \mathbf{k}_c}^* e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{k}_c + \mathbf{k}_v) \cdot \mathbf{r}'} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v, \mathbf{k}_v} d\mathbf{r}' \quad (2.4.6)$$

El primer término es una suma sobre los vectores \mathbf{R}_j , este asegura la conservación del vector de onda en el proceso de absorción $\mathbf{q} + \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_c$. El primer término de la ecuación 2.4.6 es la representación de la función delta de Dirac, mientras el segundo término es resuelto a partir de la aproximación del dipolo eléctrico, en la cual se hace una expansión de los coeficientes de $u_{c, \mathbf{k}_v + \mathbf{q}}$ considerando que el valor de q es muy pequeño ($u_{c, \mathbf{k}_v + \mathbf{q}} = u_{c, \mathbf{k}_v} + q \nabla_{\mathbf{k}} u_{c, \mathbf{k}_v}$) se tiene:

$$M_{cv} = \int_{CU} u_{c, \mathbf{k}_c}^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v, \mathbf{k}_v} d\mathbf{r}' \quad (2.4.7)$$

Siguiendo el mismo procedimiento obtenemos que $M_{cv}^* = \int_{CU} u_{c,k_c}^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v,k_v} dr'$, como estamos en el caso de absorción directa podemos hacer la aproximación de que $k_v = k_c = k$, con lo cual obtendríamos:

$$M_{cv} = M_{cv}^* = \int_{CU} u_{c,k}^* \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} u_{v,k} dr' \quad (2.4.8)$$

Insertando en la ecuación 2.4.5 obtenemos:

$$P_{cv} = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \left(\frac{E}{2q\hbar}\right)^2 |M_{cv}|^2 \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_{cv}-\omega)t'} + \int_0^t dt' e^{i(\omega_{cv}+\omega)t'} \right|^2 \quad (2.4.9)$$

Despreciaremos los términos cruzados ya que no inducen transiciones.

$$P_{cv} = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \left(\frac{E}{2q\hbar}\right)^2 |M_{cv}|^2 \left[\frac{e^{i(\omega_{cv}-\omega)t} - 1}{\omega_{cv} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{cv}+\omega)t} - 1}{\omega_{cv} + \omega} \right]^2 \quad (2.4.10)$$

Hemos obtenido que la probabilidad de transición electrónica está dada por funciones sinusoidales con periodos $(\omega_{cv} - \omega)$ y $(\omega_{cv} + \omega)$.

$$P_{cv} = \left(\frac{e}{mc}\right)^2 \left(\frac{E}{2q\hbar}\right)^2 |M_{cv}|^2 \left(\frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{cv}-\omega)t}{2} \right]}{(\omega_{cv} - \omega)^2} + \frac{\text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{cv}+\omega)t}{2} \right]}{(\omega_{cv} + \omega)^2} \right) \quad (2.4.11)$$

La ecuación 2.4.11 tendrá dos patrones de interferencia centrados en $\pm\omega_{cv}$, la altura de los picos centrales es proporcional a t^2 y $1/t$, de manera que la probabilidad de transición crece linealmente con el tiempo. En el límite de t grande la probabilidad de transición toma la forma de una función delta.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \text{sen}^2 \left[\frac{(\omega_{cv} - \omega)t}{2} \right] = \frac{2\pi t}{\hbar} \delta(E_{cv} \pm \hbar\omega) \quad (2.4.12)$$

La tasa de transición es proporcional a la probabilidad de transición por unidad de tiempo.

$$W_{cv} = \frac{d P_{cv}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left(\frac{E}{2q\hbar} \right)^2 |M_{cv}|^2 \sum_k \delta(E_{cv} \pm \hbar\omega) \quad (2.4.13)$$

La sumatoria que aparece en la ecuación 2.4.13 indica que se está sumando sobre todos estados iniciales en la banda de valencia y los estados finales en la banda de conducción. La relación entre el coeficiente de absorción y la tasa de transición está dada por (Singh & Shimakawa, 2003).

$$\alpha = \frac{8\pi}{nc} \frac{W_{cv}}{E^2}$$

$$\alpha \hbar\omega = \frac{1}{nc\omega} \left(\frac{2\pi e}{mc} \right)^2 |M_{cv}|^2 \sum_k \delta(E_{cv} \pm \hbar\omega) \quad (2.4.14)$$

La suma discreta (ecuación 2.4.14) puede ser transformada en una suma continua al usar la densidad de estados. $\sum_k = \sum_e = \int g(E) dE$.

$$\alpha = \frac{1}{nc\omega} \left(\frac{2\pi e}{mc} \right)^2 |M_{cv}|^2 \int_{E_g}^{\hbar\omega} g(E_{cv}) \delta(E_{cv} \pm \hbar\omega) dE \quad (2.4.15)$$

Donde $g_{cv}(E_{cv})$ es la densidad de estados conjunta para las transiciones directas en sólidos cristalinos.

$$g_{cv}(E_{cv}) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2u}{\hbar} \right)^{3/2} (E_{cv} - E_g)^{1/2} \quad (2.4.16)$$

Reemplazando la ecuación 2.3.16 en 2.4.15, obtenemos:

$$\alpha = \frac{2}{nc\omega} \left(\frac{e}{m_e^*} \right)^2 \left(\frac{2u}{\hbar} \right)^{3/2} |M_{cv}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (2.4.17)$$

El coeficiente de absorción para transiciones directas resulta ser proporcional a la relación $(E_{cv} - E_g)^{1/2}$.

2.4.2. Absorción indirecta.

En el proceso de absorción indirecta participan tres partículas: el electrón, el fotón y el fonón (quasi-partícula). Los fotones aportan poco momento pero la mayor parte de la energía. Los fonones aportan el momento pero muy poca energía. El valor mínimo en la banda de valencia y el máximo en la banda de conducción en este tipo de estructura se encuentran en diferentes valores del vector k . Esta diferencia de momento es aportada por el fonón. El cálculo de la probabilidad de transición se realiza usando la teoría de perturbación de segundo orden, considerando que las interacciones electrón-fotón y electrón-fonón sean lo suficientemente débiles para que la teoría de perturbaciones sea válida. Bajo estas suposiciones la regla de oro de Fermi queda expresada como:

$$W_{cv} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c k_v} \left| \sum_{\vartheta} \frac{\langle f | H_{ep} | \vartheta \rangle \langle \vartheta | H_{eR} | i \rangle}{E - \hbar\omega} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega \pm E_p) \quad (2.4.2.1)$$

Donde $|i\rangle$ es el estado inicial, $|\vartheta\rangle$ es un estado virtual y $|f\rangle$ es el estado final. El elemento de matriz incluye diferentes formas para completar la transición indirecta. El estado $|i\rangle$ representa el estado inicial en el cual la banda de valencia se encuentra llena y la banda de conducción vacía. El término de interacción H_{eR} induce la transición del electrón del estado inicial $|i\rangle$ a un estado intermedio $|\vartheta\rangle$, luego el fonón completa la transición tomando al electrón del estado intermedio $|\vartheta\rangle$ al estado final $|f\rangle$ (Grosso & Pastori, 2000; Yu, 2004; Singh, 2006).

Asumiendo que el índice de refracción n y el elemento de matriz cambian muy lentamente con la energía y remplazando en la ecuación 2.4.13 obtenemos:

$$\alpha = B \sum_{k_c k_v} \delta(E_c - E_v - \hbar\omega \pm E_p) \quad (2.4.2.2)$$

$$B = \frac{8\pi}{ncE^2} \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{\alpha} \frac{\langle f | H_{ep} | \alpha \rangle \langle \alpha | H_{eR} | i \rangle}{E - \hbar\omega} \right|^2$$

La doble sumatoria de la ecuación 2.4.2.1 puede ser remplazada por una integral doble.

$$\alpha = B \int \int g(E_c) g(E_v) \delta(E_c - E_v - \hbar\omega \pm E_p) dE_c dE_v \quad (2.4.2.3)$$

En la ecuación 2.4.2.3 $g_c(E_v)$ y $g_v(E_c)$ son la densidad de estados en la banda de valencia y en la banda de conducción respectivamente.

$$\begin{aligned} \alpha &\approx B \int \int \sqrt{E_c - E_g} \sqrt{-E_v} \delta(E_c - E_v - \hbar\omega \pm E_p) dE_c dE_v \\ \alpha &\approx B \int_{E_g}^{\hbar\omega \mp E_p} \sqrt{E_c - E_g} \sqrt{\hbar\omega \mp E_p - E_c} dE_c \end{aligned} \quad (2.4.2.4)$$

Resolviendo obtenemos:

$$\alpha \approx B' (\hbar\omega - E_g \mp E_p)^2 \quad (2.4.2.5)$$

Donde B' es una constante independiente de la energía y la temperatura, el signo \mp indica que las transiciones indirectas pueden ocurrir con la emisión y la absorción de un fonón.

2.5. Absorción fundamental en sólidos amorfos.

La absorción de fotones o fonones que ocurren en los semiconductores cristalinos es observada también en semiconductores amorfos (Weaire, 1971). Sin embargo en la estructura de un sólido amorfo no existe periodicidad de largo alcance y por ende no podemos usar las funciones de onda de Bloch para derivar la expresión del coeficiente de absorción, pero si algunas aproximaciones, como se discutirá en esta sección. El coeficiente de absorción de un sólido amorfo puede ser escrito por el modelo de Davis y Mott (Mott & Davis, 1971) por la siguiente expresión matemática:

$$\alpha \hbar\omega \propto |\langle \varphi_f | H | \varphi_i \rangle|^2 \int D_f(E + \hbar\omega) D_i(E) dE \quad (2.5.1)$$

Siendo φ una función de onda diferente a la función de onda de Bloch, H es el hamiltoniano de interacción luz - electrón, D es la densidad de estados y E es la energía de los electrones y los subíndice i y f denotan los estados inicial y final.

2.5.1. Absorción de Tauc.

La expresión del coeficiente de absorción de sólidos amorfos según este modelo se obtiene haciendo ciertas modificaciones al cálculo en el caso cristalino. Se hacen dos suposiciones: primero se relaja la conservación del momento, permitiendo que todos los estados entre las bandas de valencia y conducción sean accesibles y segundo se considera constante el elemento de matriz sobre todo el rango de energía de interés. Bajo estas suposiciones el coeficiente de absorción de la ecuación 2.5.1. queda expresado como:

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (2.5.1.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $\hbar\omega$ es la energía de los fotones absorbidos, E_g es el ancho de banda y B una constante que depende de la probabilidad de transición electrónica. Esta ecuación conocida también como la ecuación de Tauc, describe la absorción fundamental, es decir, cuando la energía de los fotones absorbidos es mayor o igual a la energía de la banda prohibida. La relación de Tauc describe la absorción de muchos materiales amorfos como el de silicio amorfo (*a*-Si) o germanio amorfo (*a*-Ge) (Tauc, 1968).

2.5.2. Absorción de Urbach.

Por debajo de la absorción de Tauc el coeficiente de absorción empieza a decaer exponencialmente con la energía. En esta región la energía de los fotones absorbidos es menor a la banda prohibida. El coeficiente de absorción óptica en una variedad de semiconductores amorfos incrementa de manera exponencial con la energía del fotón. Este comportamiento fue observado experimentalmente por Urbach en *alkali halides* en 1953 (Mott & Davis, 1971) y es conocido como la cola de Urbach o el borde de Urbach. Esta relación netamente empírica está dada por:

$$\alpha = \alpha_0 \exp[\beta(\hbar\omega - E_0)] \quad (2.5.2.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $\hbar\omega$ es la energía de los fotones absorbidos, E_0 es un parámetro casi independiente de la energía y $1/\beta$ la energía de Urbach.

Hemos visto que el coeficiente de absorción de estructuras amorfas puede ser descrito por una dependencia potencial como el modelo de Tauc o una ley exponencial como el modelo de Urbach. A partir de estas representaciones del coeficiente de absorción, el ancho de banda puede ser calculado.

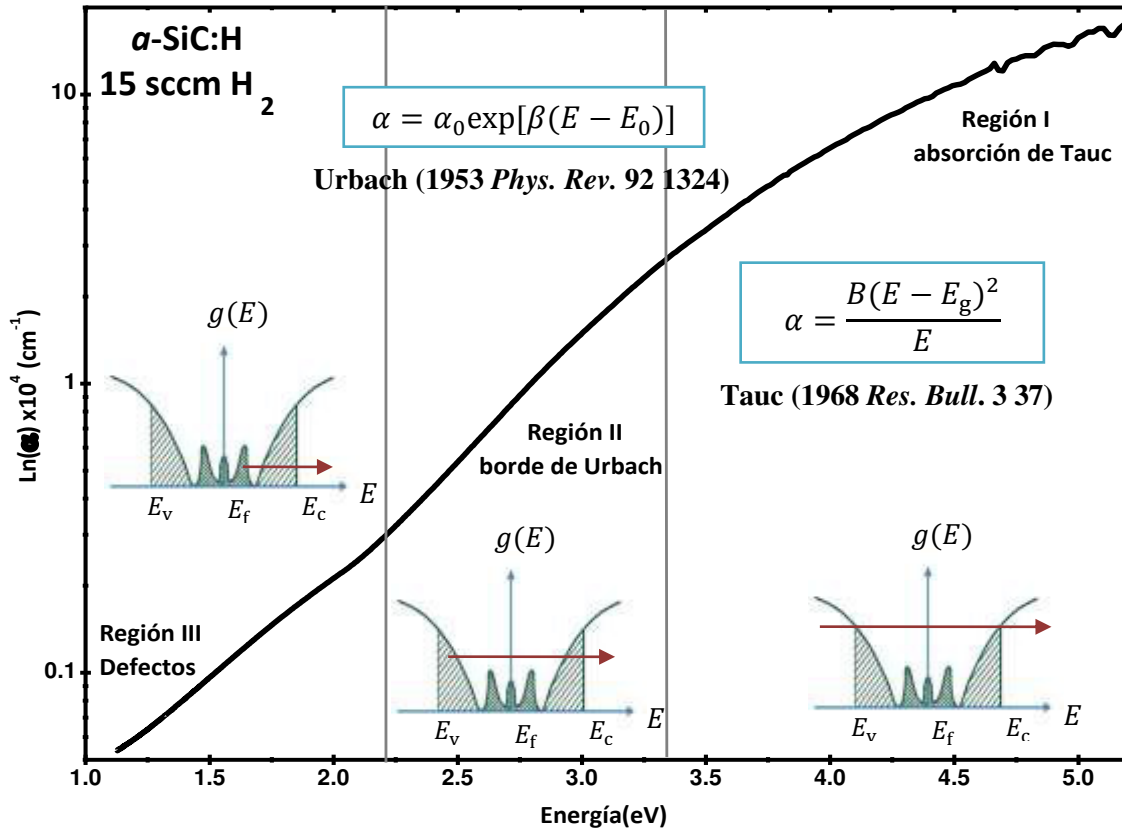


Figura 2.2 Coeficiente de absorción en escala logarítmica en función de la energía, correspondiente a una película amorfa de α -SiC:H depositada en un flujo de 15sccm de H₂. En la figura se distinguen tres regiones I, II y III con distinta dependencia de energía. La región I es conocida como la absorción de Tauc (zona de absorción fundamental), la región II como el borde de Urbach (zona de absorción exponencial) y la región III es la zona de los defectos.

La región I de la figura 2.2 es la región de absorción fundamental, conocida también como la región de Tauc. Esta región es una zona de absorción fuerte, en la cual se considera que el electrón realiza transiciones banda a banda, ya que, la ecuación de Tauc proviene de una aproximación de bandas parabólicas. En la región II el coeficiente de absorción incrementa exponencialmente con la energía de los fotones incidentes obedeciendo la regla de Urbach, en esta zona se realizan las transiciones electrónicas banda-cola. La región III puede ser descrita también por una ecuación exponencial, esta zona corresponde a las transiciones defecto-defecto.

CAPÍTULO III

3. Técnicas experimentales y determinación de las constantes ópticas.

En el presente capítulo se presenta la metodología experimental empleada para la síntesis de películas delgadas de a -SiC y a -SiC:H y la caracterización óptica de estas. Se dará una descripción general de la técnica pulverización catódica utilizada para el crecimiento de las películas y la descripción del sistema de tratamiento térmico empleado. Luego se detallará la técnica espectroscópica de transmisión ultravioleta visible e infrarrojo cercano usada para la caracterización óptica y finalmente se explicará el método empleado para el cálculo de los parámetros ópticos a partir de dichas medidas.

3.1. Preparación de las muestras.

3.1.1. Pulverización catódica (sputtering).

La pulverización catódica de radiofrecuencia es una técnica que permite depositar todo tipo de materiales simples o compuestos, sin importar que los elementos tengan propiedades diferentes (Wassa, 2004). Esta técnica consiste en la extracción de átomos de la superficie de un material (objetivo o *target*), mediante el bombardeo con partículas ionizadas de un gas que transfieren momento a los átomos de la superficie del objetivo. En caso que el gas utilizado no sea inerte (i. e. los iones del gas forman enlaces con los átomos liberados producto del bombardeo), el proceso se conoce como pulverización catódica reactiva.

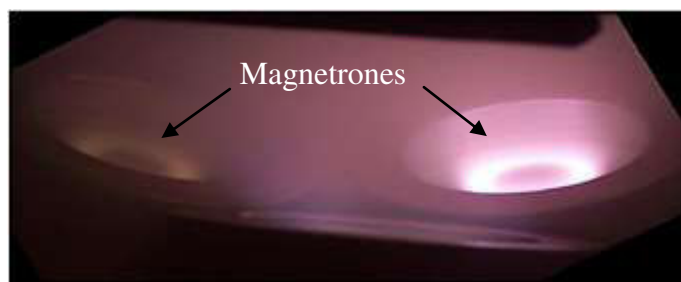


Figura 3.1 Imagen del interior de la cámara durante un proceso de deposición. Se puede observar dos de tres magnetrones del sistema así como el brillo del plasma y el porta-muestra con los substratos donde crecen las películas delgadas.

El proceso de pulverización catódica implica tres pasos importantes: la preparación del gas de proceso, la ionización del gas y la deposición. Para preparar el gas de proceso, primero se realiza un vacío lo más bajo posible (del orden de 10^{-6} mbar), con el fin de asegurar la pureza de la atmósfera del proceso de deposición y evitar el crecimiento de compuestos no deseados como el oxígeno. La calidad en la

composición del material puede ser evaluada a través de medidas con la técnica de

espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) (Bulot & Schmidt, 1987). Cuando el vacío es el adecuado se llena la cámara con un gas inerte y en estas condiciones se aplica un campo eléctrico intenso a través del magnetrón (ver figura 3.1). Por medio del campo eléctrico intenso se produce parcialmente la ionización del gas neutro formando un plasma. Este es formado y mantenido principalmente de dos formas: a partir de la separación de los electrones del átomo neutro y por medio de la aceleración de los electrones libres. Los iones generados golpean el cátodo (donde se sitúa el objetivo) y transfieren parte de su energía a los átomos que lo conforman. Aquellos átomos que adquieren la energía suficiente para abandonar la superficie del objetivo, son expulsados por efectos del choque y parte de ellos son dirigidos hacia el substrato en donde se depositan.

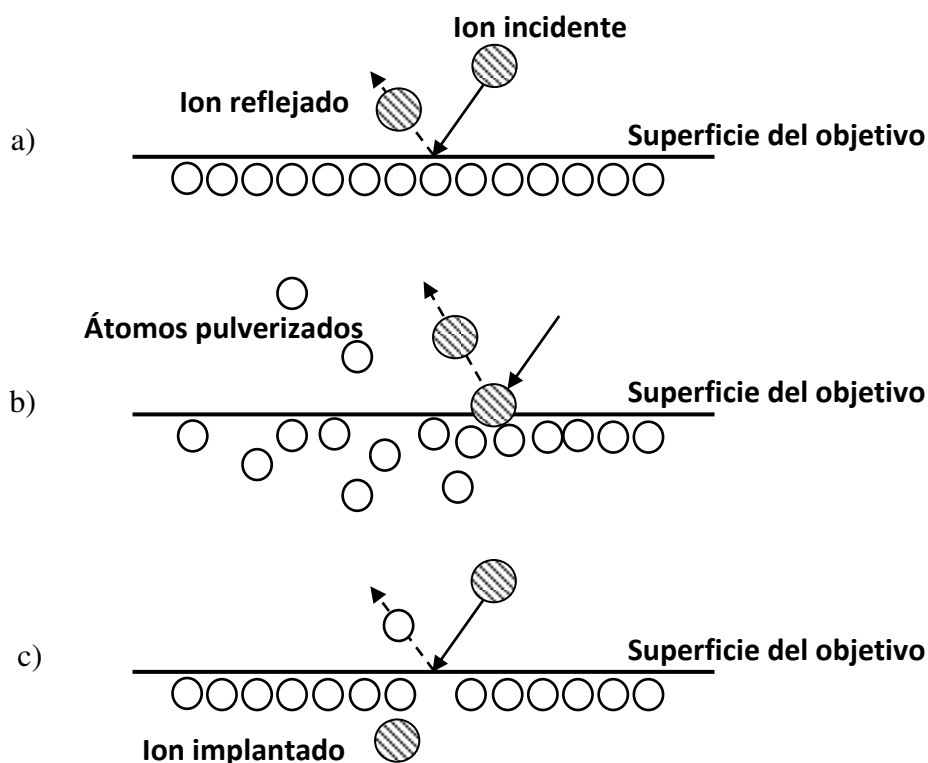


Figura 3.2 La pulverización catódica se origina por la colisión entre los iones incidentes y los átomos de la superficie del objetivo. Este proceso se puede dividir en tres regímenes, dependiendo de la energía empleada. a) *Very low energy (30-50 eV)*: El ión llega con energía despreciable y es reflejado sin interactuar con el objetivo. b) *Knock-on energy regime (~40-1000 eV)*: El ión transfiere parte de su energía al blanco y el resto de energía hace que se desprendan átomos de la superficie del átomo. c) *High energy implantation (~10-60 keV)*: El ión llega con una energía elevada y se implanta en el banco. En este caso puede o no ocurrir la pulverización de los átomos, ya que, el ion transfiere su energía después de quedar atrapado (Seshan, 2002).

La extracción de los átomos del blanco depende principalmente de tres factores: la energía, el ángulo de los iones incidentes y el tipo de material que conforma el objetivo. En la figura 3.2. se puede apreciar de manera esquemática los tipos de choque dependiendo del voltaje (energía) aplicado.

La deposición se realiza utilizando una fuente de voltaje de radiofrecuencia, el cual neutraliza la carga formada sobre el objetivo, a través de un cambio de polaridad realizado de manera alternada. El tipo de técnica que se empleó para el presente trabajo es el de pulverización catódica con magnetrones (figura 3.3.). Con el empleo de magnetrones el recorrido de los electrones se da en trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo magnético, aumentando considerablemente la probabilidad de ionización. Este efecto garantiza una alta tasa de deposición.

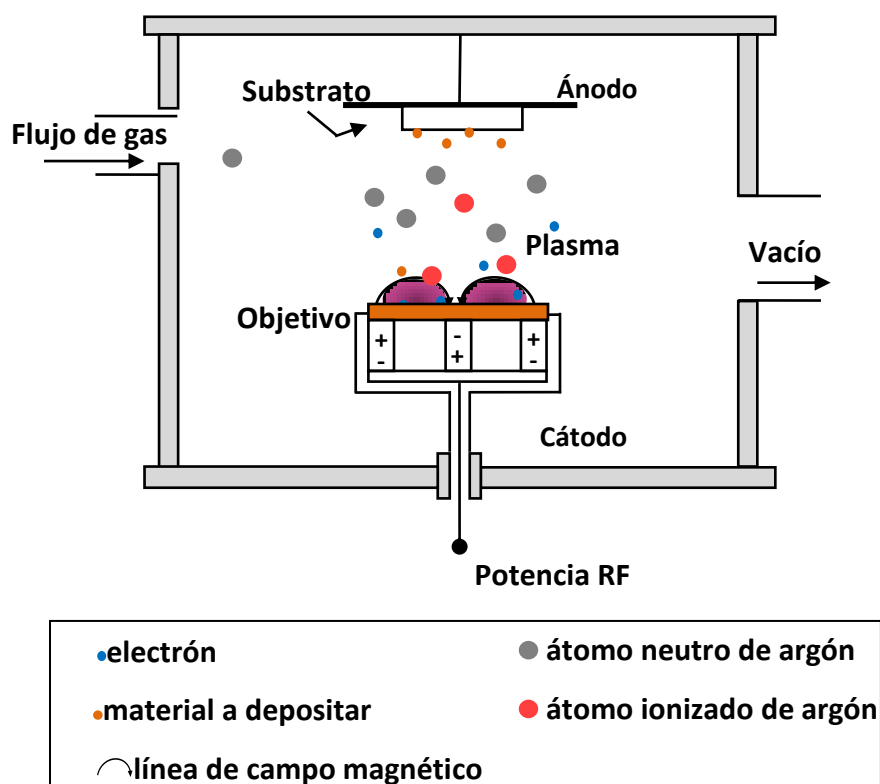


Figura 3.3 Representación esquemática del sistema de pulverización catódica.

3.1.2. Descripción general del equipo de pulverización catódica.

En la figura 3.4 a) se muestra el equipo de pulverización catódica del Laboratorio de Ciencia de los Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), el cual fue empleado para la producción de las películas delgadas de α -SiC y α -SiC:H.

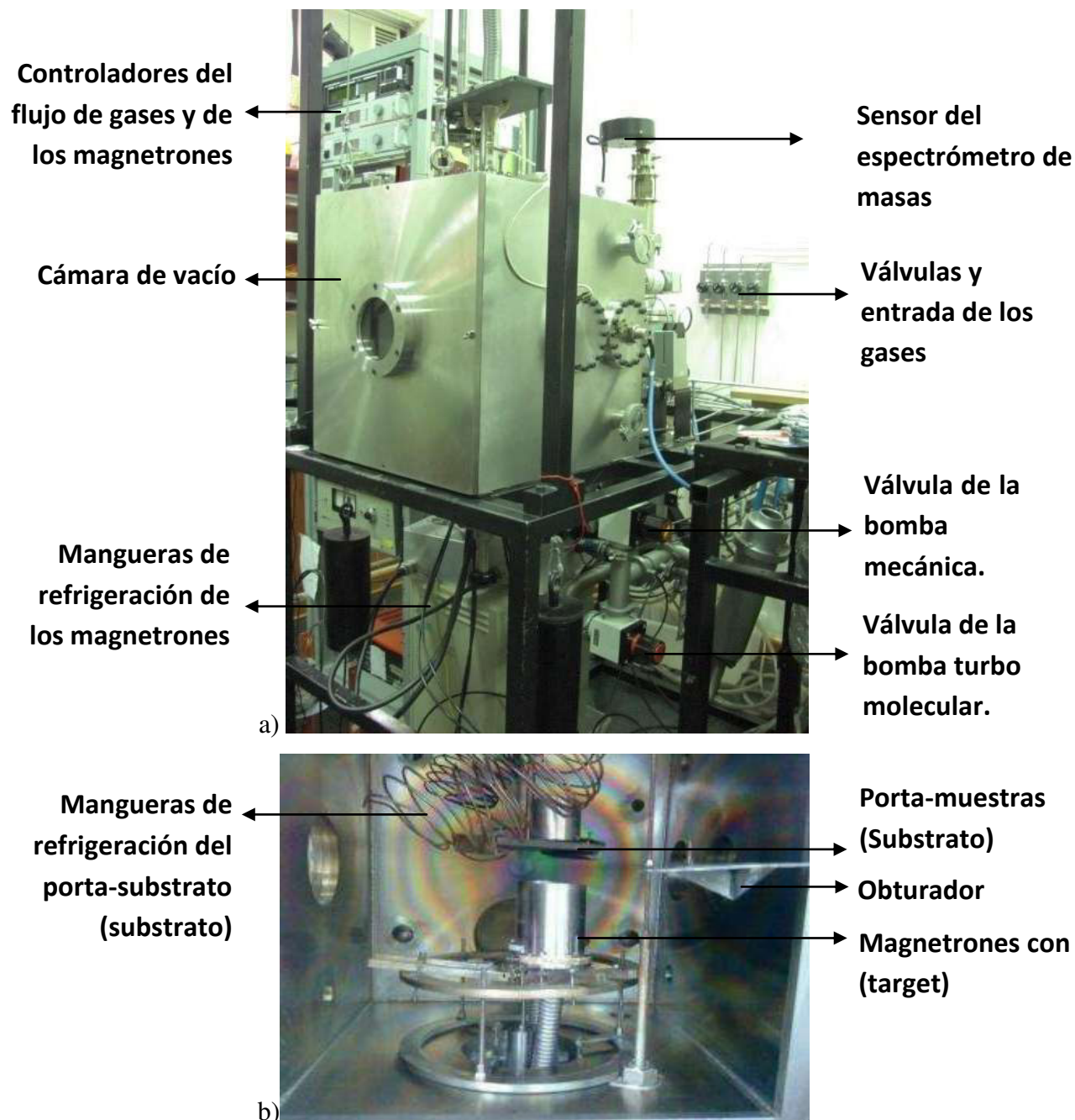


Figura 3.4 Imagen del equipo de pulverización catódica utilizada para la deposición de las películas delgadas de α -SiC y α -SiC:H a). Imagen de la cámara de vacío por dentro b). Este equipo pertenece al Laboratorio de ciencia de los materiales #4 de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

El equipo de pulverización catódica consta de una cámara de vacío equipada para la deposición (figura 3.4 b), un sistema de refrigeración con agua fría a 12 °C, un grupo de bombeo constituido por una bomba mecánica 100 LX4/F75-Uneleca, con la cual se logra un pre-vacío de hasta 7×10^{-2} mbar, y una bomba turbo molecular Turbovac 450-Pfeiffer capaz de llegar a presiones del orden de 10^{-7} mbar. La cámara de vacío tiene como dimensiones acondicionadas 50×50×49 cm. En la base se encuentran ubicados tres magnetrones con objetivos circulares de 51 mm de diámetro (2 pulgadas). Asimismo hay varios orificios que permiten la conexión al sistema de bombeo, ingreso de los gases y mangueras del sistema de enfriamiento. Se cuenta con una fuente de alimentación de radiofrecuencia Cesar 133-Dressler e instrumentos de medición como sensores de presión Pirani que mide presiones en el rango de 1.13×10^{-0} a 3×10^{-3} mbar y un sensor TP6 261-Pfeiffer que mide desde presión atmosférica a 5×10^{-9} mbar

Se emplea un sistema de refrigeración para mantener enfriado a los substratos, promoviendo la amorfisidad de las películas. Asimismo, los magnetrones son enfriados para evitar su sobrecalentamiento, y que los imanes pierdan sus propiedades magnéticas. El substrato se coloca en el porta-muestra y luego es introducido en el interior de la cámara a una altura de 5 cm por encima de los magnetrones. El vacío se realiza en dos etapas, primero se prepara un pre-vacío con la bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-2} mbar. Luego producimos un alto-vacío empleando la bomba turbo molecular hasta llegar a la presión de 4×10^{-6} mbar. La cámara tiene dos vías de entrada para los gases: argón (pureza 5N) e hidrógeno (pureza 5N). El argón se utiliza para alcanzar la presión de trabajo y formar el plasma, mientras que el hidrógeno es introducido para provocar la reacción y dopaje de la película.

3.1.3. Películas delgadas amorfas de SiC y SiC:H.

Los substratos utilizados para la deposición de las películas fueron vidrio común (*soda lime silica glass*) y fluoruro de calcio (CaF_2). El vidrio fue utilizado para realizar las primeras pruebas por ser estos muy económicos. Sin embargo, en vista de que la absorción del vidrio común ocurre a 400 nm y es mayor aún a longitudes de ondas menores, la absorción fundamental del SiC puede encontrarse enmascarada, lo cual constituye una desventaja. Con miras a eliminar estos efectos, se emplearon substratos de CaF_2 de dimensiones de 10×10×1 mm. Este material es completamente transparente en el rango longitudes de onda de 150-7500 nm. Además para poder

aplicar el método con el cual se extraen las constantes ópticas, el índice de refracción no debe ser similar al del α -SiC y su ancho de banda mayor. El CaF_2 posee un índice de refracción de 1.43 y una banda prohibida de 10 eV, valores diferentes al α -SiC.

La limpieza de los substratos debe de ser minuciosa para garantizar una buena adherencia de la película. Con dicho fin los substratos son limpiados en alcohol dentro de un sistema de limpieza por vibraciones ultrasónicas durante un minuto. El proceso es repetido varias veces. Luego se colocan las muestras en el interior del sistema de deposición. A continuación se evacua la cámara de manera que la presión interna sea la más baja posible para asegurar un buen vacío y evitar la formación de dopantes o gases residuales en la estructura de las películas. La presión básica antes de cada proceso típicamente es menor a 5×10^{-6} mbar. Luego de obtener el vacío adecuado se introducen los gases que se usarán en el proceso de ionización, el flujo de los gases se mide en centímetros cúbicos estándares por minuto (sccm) con un controlador Micromix 4000. El gas es ionizado con una potencia de 50 Watts entregado por un generador de radiofrecuencia. Un *matching network* asegura que toda la potencia sea entregada (el reflejo es menor a 0.1W). La presión de trabajo para la ionización típica del gas de Ar es de 4×10^{-2} mbar. Luego de generar el plasma se realiza un *pre-sputtering* durante 20 minutos para limpiar el objetivo.

El objetivo usado es un disco de (51 mm de diámetro) carburo de silicio cristalino c -SiC de alta pureza. La impureza dominante del objetivo es nitrógeno con una concentración menor a 10 ppm. Finalmente se hace la deposición con una potencia de 100 W y una presión de trabajo de 9×10^{-3} mbar. El tiempo de deposición varía según los tipos de gases utilizados en el proceso.

Tabla 3.1 Condiciones y parámetros usados durante la deposición de las películas de α -SiC y α -SiC:H. La presión básica antes de iniciar cada proceso fue de $\sim 4 \times 10^{-6}$ mbar.

Muestra	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de H_2 (sccm)	Tiempo (min)	Presión de trabajo (mbar)
1	50	0	143	1.5×10^{-2}
2	50	5	270	9×10^{-3}
3	35	15	300	9×10^{-3}

Tres películas diferentes fueron producidas, una sin flujo de hidrógeno y dos con diferentes flujos de hidrógeno. La película α -SiC fue preparada en una atmósfera solo de argón y las películas de α -SiC:H fueron preparadas con 5 y 15 sccm de hidrógeno, el cual fue añadido durante el proceso deposición. El tiempo empleado para el crecimiento de la película de SiC fue de 143 minutos y el de las películas de α -SiC:H fueron de 270 minutos (5 sccm) y 300 minutos (15 sccm). El tiempo empleado para el crecimiento de las películas con hidrógeno es mayor, debido a que los átomos de hidrógeno son menos pesados que los de argón y por tanto disminuyen la tasa de deposición. Las condiciones de deposición están resumidas en la tabla 3.1.

3.2. Tratamiento térmico de las muestras.

Con el fin de estudiar los efectos de las películas con temperatura, estas han sido sometidas a procesos de tratamientos térmicos controlados. Para ello se empleó un horno que posee tres zonas de calefacción para asegurar el calentamiento uniforme de las muestras.



Figura 3.5 Imagen del horno usado para el calentamiento de las películas. Este equipo pertenece al Departamento de Ciencias, Sección Física, de la Pontificia Universidad Católica del Perú y está ubicado en el Laboratorio de ciencia de los materiales #4 del pabellón de física.

El tratamiento térmico de las películas, se realiza de la siguiente forma: primero se precalienta el horno hasta la temperatura deseada. Después, se colocan las películas dentro de un tubo de cuarzo, el cual es mantenido a baja presión para evitar la reacción del material con gases no deseados, como el oxígeno, por ejemplo. El vacío es generado mediante una bomba mecánica DUO 10M-Pfeiffer hasta una presión $\sim 8 \times 10^{-2}$ mbar y una bomba Turbovac 150- Leybold-Heraeus hasta $\sim 4 \times 10^{-5}$ mbar. Luego se introduce un flujo de argón a una presión de 2.6×10^{-2} mbar. El sistema de intercambio de gases dentro del tubo de cuarzo está conectado a un sistema de refrigeración para evitar daños. A continuación, se colocan las muestras en el tubo de

cuarzo, luego son ingresadas dentro del horno y calentadas durante 15 minutos. Paso seguido, estas son retiradas del horno y dejadas enfriar. Luego, se realiza la medida de transmisión y se extraen las constantes ópticas. Por último se comparan los resultados obtenidos con los anteriores. Este proceso se realiza repetidas veces para la misma película, el tratamiento térmico realizado fue de 300 a 700 °C en pasos de 100 °C.

3.3. Medidas espectroscópicas de transmisión.

3.3.1. Fundamentos de la técnica de transmisión UV/VIS/NIR.

La Espectroscopia de transmisión en el rango ultravioleta visible e infrarrojo cercano (UV/VIS/NIR) es ampliamente empleada para determinar parámetros ópticos de materiales en la forma tanto de película delgada como volúmenes mayores (Swanepoel, 1987; Faraldos, 2002). Esta técnica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una película en función de la longitud de onda. La radiación absorbida por los electrones de valencia en esta región del espectro provoca transiciones electrónicas de un estado fundamental a un estado excitado dependiendo del ancho de banda del material estudiado.

Los espectros de transmisión son recogidos con ayuda de un espectrofotómetro, cuyos componentes básicos son: una fuente de radiación, un monocromador que selecciona una banda estrecha de longitudes de onda, una celda de muestras, un detector de radiación y un sistema de lectura para la señal detectada.

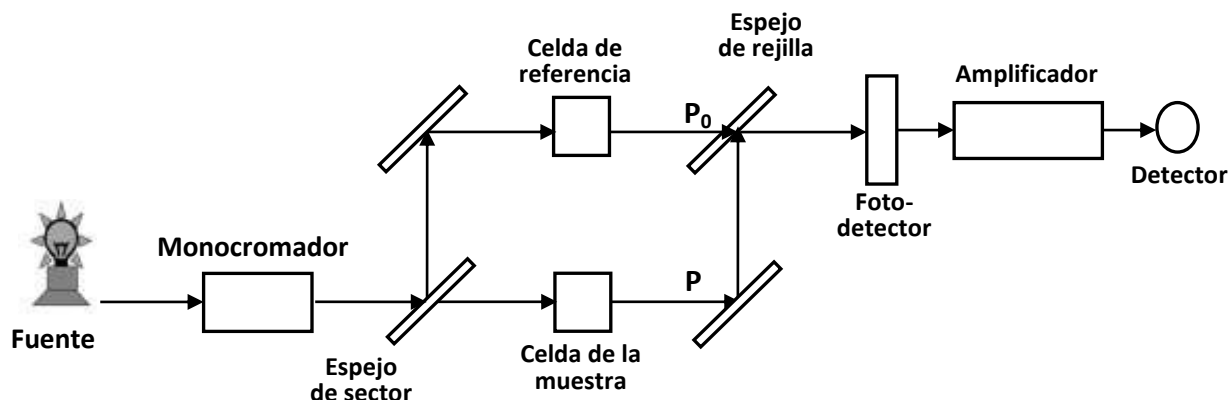


Figura 3.6 Esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro.

El experimento consiste en traspasar un haz de luz hacia la muestra de interés. La radiación es generada por dos fuentes, una de tungsteno y otra de deuterio, para hacer un barrido en el rango espectral deseado. La luz pasa por un monocromador que produce un haz de radiación de cierta pureza espectral, el cual consta de una rendija de entrada que selecciona la radiación policromática entrante, una rejilla de difracción que difracta la radiación en longitudes de onda individuales con cierto ancho espectral y una rendija de salida que aísla la banda espectral deseada. Tras salir la radiación, esta incide en un espejo de sector que dirige el haz de manera alternada hacia la celda de referencia y la celda de la muestra. La radiación se vuelve a combinar mediante un espejo que refleja el haz de la muestra y otro que transmite el haz de referencia. De esta manera la luz monocromática de transmisión de la muestra y de referencia llegan al fotodetector. La transmitancia queda definida como la fracción entre la radiación transmitida P a través de la muestra y la radiación incidente P_0 o de referencia ($T = P/P_0$) (Skoog, 2007).

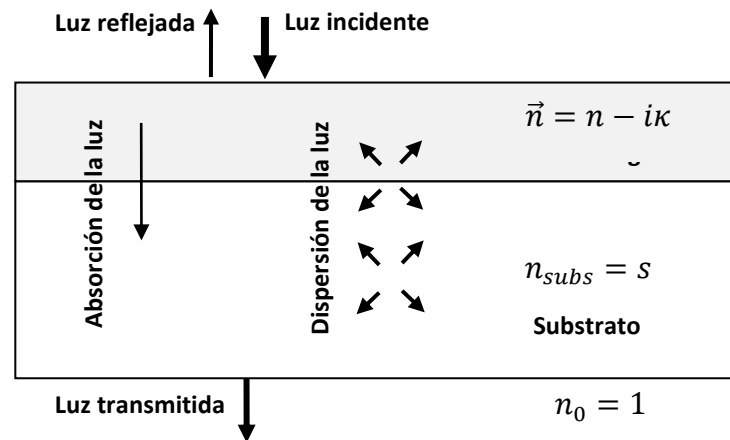


Figura 3.7 Reflexión, propagación y transmisión de la luz a través de un medio óptico.

Cuando la luz interacciona con la película suceden varios fenómenos importantes. La luz puede ser transmitida, reflejada, dispersada y absorbida por el material (ver figura 3.7). La luz incidente y la reflejada dan origen al fenómeno de interferencia debido a la diferencia de camino óptico, por ello es posible observar máximos y mínimos en los espectros de transmisión de las películas delgadas. La luz absorbida causa la conducción óptica, en este fenómeno físico los fotones absorbidos que poseen energía mayor o igual a la banda prohibida excitan electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

3.3.2. Medidas de transmisión UV/VIS/NIR.

Los espectros de transmisión de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de CaF_2 fueron obtenidos con un espectrofotómetro de la compañía Perkin Elmer de doble haz modelo Lambda 2 UV/VIS/NIR. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en un rango espectral comprendido entre 190 a 1100 nm y con paso de 1 nm entre cada medida.



Figura 3.8 Espectrofotómetro usado para la medición de los espectros de transmisión UV/VIS/NIR de las películas delgadas de $\alpha\text{-SiC}$ y $\alpha\text{-SiC:H}$. Este equipo pertenece al Departamento de Ciencias, Sección Química, de la Pontificia Universidad Católica del Perú y está ubicado en el Laboratorio de análisis instrumental de la facultad de química.

3.4. Determinación de las constantes ópticas.

Swanepoel propuso en el año 1983 un algoritmo para el cálculo de las constantes ópticas de películas delgadas empleando únicamente resultados de medidas de transmisión. Este trabajo sirvió como base para el desarrollo de aproximadamente 850 temas de investigación (Swanepoel, 1987). El trabajo de Swanepoel presenta algunos problemas y limitaciones, razón por la cual en las últimas décadas se han desarrollado otras extensiones del método, (Poelman, et al, 2003). Sin embargo, muchas de estas extensiones funcionan bajo el supuesto de que el espectro de transmisión presente varias franjas de interferencia. Este inconveniente fue superado por (Chamboeyleyon, et al, 1997; Guerra, et al, 2013). A continuación se dará una explicación detallada para la obtención del espesor, del índice de refracción y del coeficiente de absorción, en el cual abordaremos el método Swanepoel y las contribuciones del trabajo de Guerra.

3.4.1. Método de Swanepoel.

Swanepoel hace uso de la ecuación de transmisión compleja, en la cual asume que el coeficiente de extinción κ es mucho menor al índice de refracción n en la mayor parte del espectro. El sistema óptico en estudio consiste en una película delgada depositada sobre un sustrato

transparente, presentando así tres interfaces: aire-película, película-substrato, substrato-aire (figura 3.9.).

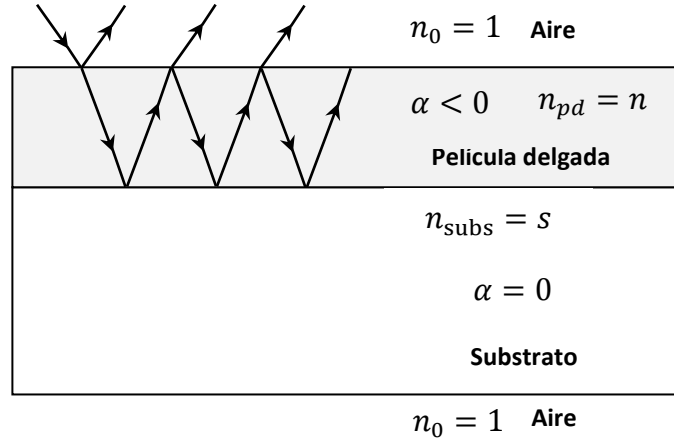


Figura 3.9 Bosquejo del comportamiento de la luz que pasa a través de una película delgada depositada sobre un substrato transparente, en la cual se observa el fenómeno de múltiples reflexiones en el sistema aire/película/substrato.

El índice de refracción del aire es aproximadamente $n_0 = 1$. La película tiene un espesor d y un índice de refracción complejo $\vec{n} = n - i\kappa$, donde κ es el coeficiente de extinción el cual está relacionado con el coeficiente de absorción α por $k = \alpha\lambda/4\pi$. El substrato tiene un índice de refracción s y un espesor varios órdenes superiores al espesor de la película, bajo estas condiciones la transmisión de este sistema puede ser aproximada por la siguiente expresión (Swanepoel siguiendo el método de Macleod, 2001):

$$T = \frac{Ax}{B - C\cos(\varphi)x + Dx^2} \quad (3.4.1)$$

Donde:

$$A = 16n^2s$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2)$$

$$C = 2(n^2 + 1)(n^2 - s^2)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \quad x = \exp(-\alpha d)$$

Al considerar $\cos(\varphi) = \pm 1$ en la ecuación (3.1.1) se obtienen las expresiones correspondientes a los mínimos y máximos observados en el espectro de la figura 3.10, con los cuales se puede construir envolventes ($T_M(\lambda)$ y $T_m(\lambda)$).

$$T_M(\lambda) = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (3.4.2)$$

$$T_m(\lambda) = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (3.4.3)$$

Swanepoel dividió el espectro de transmisión en tres regiones: región transparente, región de absorción débil y media, y región de absorción fuerte (figura 3.10.). Las regiones I, II y III del espectro de transmisión de la figura 3.10. Están caracterizadas por la presencia de franjas de interferencia bien definidas, que surgen por el fenómeno de múltiples reflexiones dentro de la película.

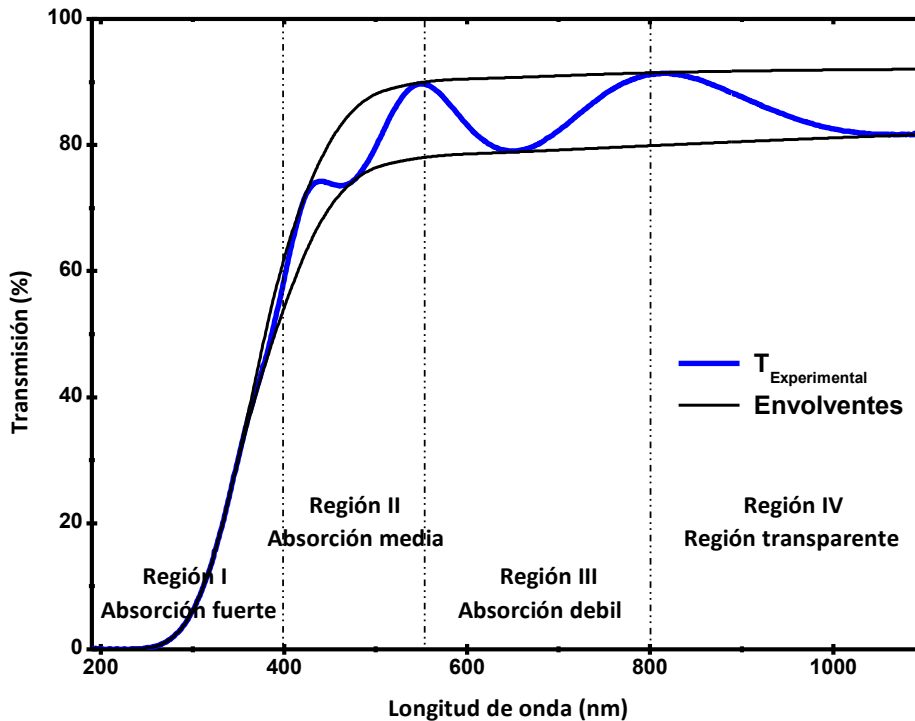


Figura 3.10 Ejemplo del espectro de transmisión de una película de α -SiC:H preparada con un flujo de 15 sccm de H_2 . La figura muestra las 4 regiones de absorción estudiadas por Swanepoel.

El índice de refracción del sustrato es calculado a partir de su espectro de transmisión T_s (sin película) para el caso de un sustrato no absorbente, el índice de refracción s es:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (3.4.4)$$

En la región de absorción débil y media se asume que $\alpha = 0$ y $x < 1$, bajo estas suposiciones y conocido el índice de refracción del sustrato y las envolventes superior $T_M(\lambda)$ e inferior $T_m(\lambda)$, el índice de refracción de la película es calculado a partir de la expresión:

$$n(\lambda) = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (3.4.5)$$

Donde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.4.6)$$

Con el índice de refracción de la película correspondiente a dos mínimos o máximos consecutivos y la ecuación básica de interferencia de ondas se puede calcular el espesor. Sin embargo, este valor calculado es muy sensible a errores.

$$2nd = m\lambda \quad (3.4.7 \text{ a})$$

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.4.7 \text{ b})$$

Siendo m el orden interferencial. Una vez obtenidos los valores de n y el valor medio de los d_1 , podemos utilizar la ecuación 3.4.7 a) para determinar el orden interferencial m correspondiente al primer extremo.

$$\frac{l}{2} = 2d \left(\frac{n}{\lambda} \right) - m_1, \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (3.4.8)$$

El intercepto m_1 de esta ecuación nos proporciona el valor del orden interferencia y la pendiente ($2d$) nos da un nuevo valor mejorado del espesor de la película.

La absorbancia x es calculada a partir de la envolvente superior $T_M(\lambda)$ mediante la expresión:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (3.4.9)$$

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M(\lambda)} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

Deducido x , se puede calcular el coeficiente de absorción α .

$$\alpha = -\frac{\ln(x)}{d} \quad (3.4.10)$$

En la región de absorción fuerte las franjas de interferencia desaparecen. En esta zona el índice de refracción es calculado extrapolando los valores obtenidos en otras regiones del espectro y la absorbancia es determinada a partir de la ecuación 3.4.1 por las curvas T_M, T_m, T_i y T_α . Donde la curva T_α es obtenida integrando la ecuación de interferencias entre un mínimo y un máximo adyacente.

$$T_\alpha = \sqrt{T_M \cdot T_m} \quad , \quad T_i = 2 \frac{T_M T_m}{T_M + T_m} \quad (3.4.11)$$

En resumen, las constantes ópticas con el método de Swanepoel son obtenidas a partir de las franjas de interferencia presentes en el espectro de transmisión. Primero se generan las envolventes, a partir de las envolventes el índice de refracción de la película es calculado, conocido el índice de refracción y con el corrimiento de fase se obtiene el espesor, y a partir de del índice de refracción y del espesor el coeficiente de absorción es determinado.

Una de las constantes ópticas más importantes que se calcula en este trabajo es el ancho de banda. Este se obtiene de la región de absorción fundamental del coeficiente de absorción. A su vez, el coeficiente de absorción no depende del espesor, pero existe un compromiso entre estos dos parámetros. Cuando las películas son lo suficientemente delgadas (el espectro de transmisión posee pocas franjas de interferencia), es posible obtener información de la región fundamental del coeficiente de absorción. Cuando las películas son demasiado gruesas (el espectro de transmisión posee varias franjas de interferencia), se tienen pocos datos del coeficiente de

absorción y nos alejamos de la región de absorción fundamental (Guerra, 2010). El método de Swanepoel depende de la existencia de varias franjas de interferencia en el espectro de transmisión para dar resultados precisos. Este es un gran problema, ya que, se pierde información de la región de absorción fundamental y por ende del ancho de banda del material.

3.4.2. Refinamiento del método Swanepoel (Método de Guerra).

Guerra propone una mejora al método de Swanepoel (Guerra et al, 2013), la cual, a diferencia del método tradicional, permite extraer las constantes ópticas de películas que no presentan un suficiente número de franjas en el espectro de transmitancia. El algoritmo propuesto fue implementado en el software Wolfram Mathematica.

En este algoritmo, primero se construyen las envolventes de manera simple ubicando los mínimos y máximos en el espectro de transmisión y con un algoritmo de interpolación spline. Las envolventes solo son usadas para calcular la curva T_α , que es la transmisión en ausencia de del efecto de interferencia (ver figura 3.11).

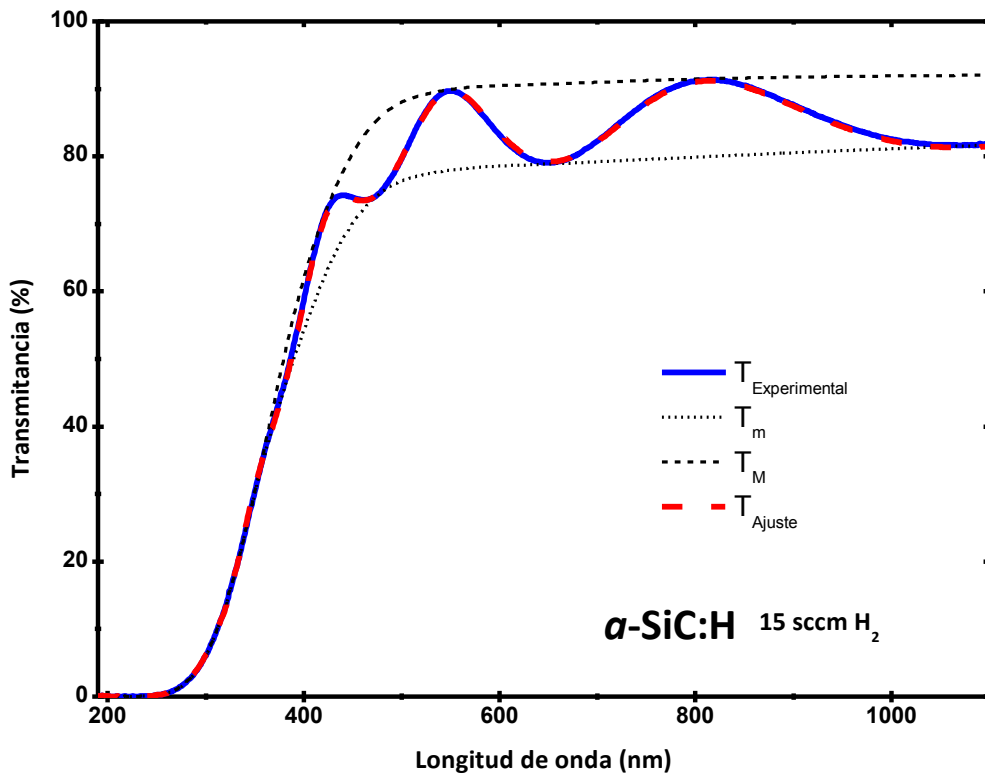


Figura 3.11 Ajuste del espectro de transmitancia de la figura 3.10.

El índice de refracción es modelado con la fórmula de dispersión de Cauchy dada por la siguiente expresión:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (3.4.1)$$

Aquí A , B y C son constantes.

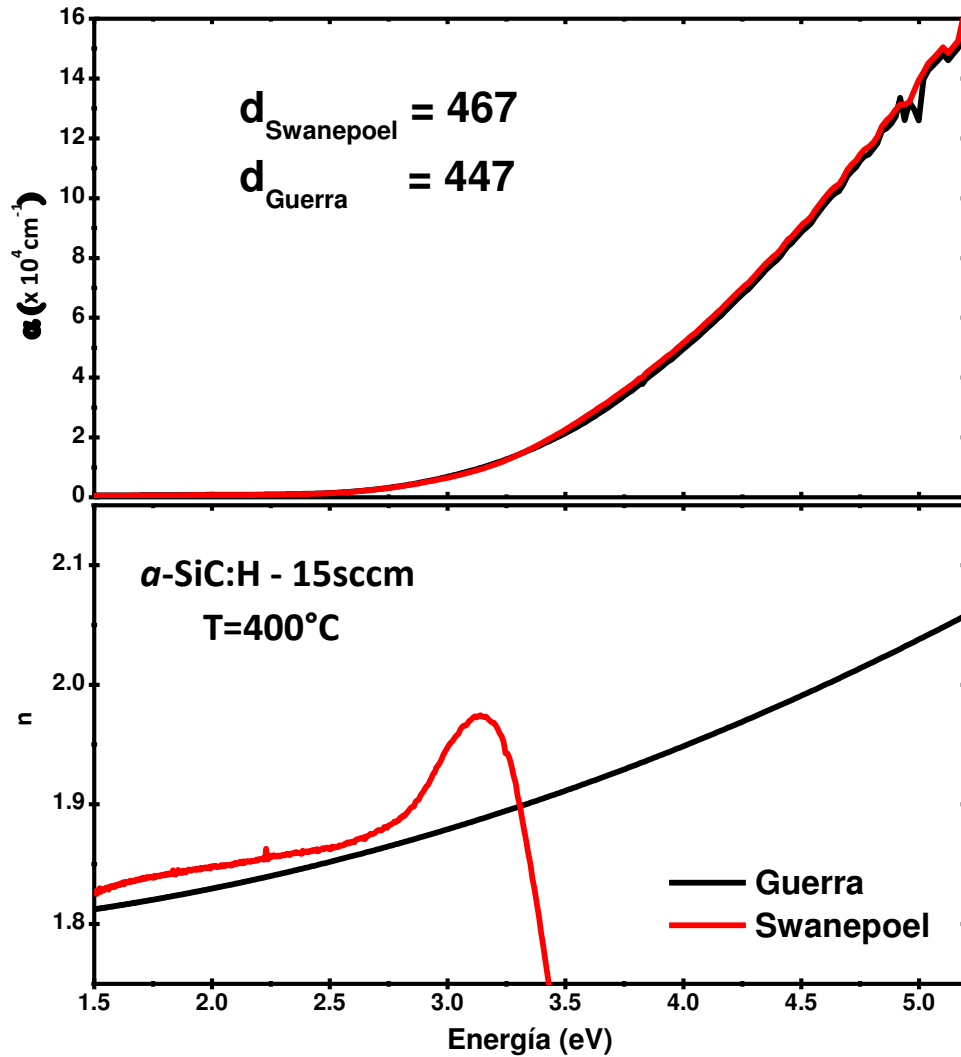


Figura 3.12 Coeficiente de absorción y espesores calculados a), Índice de refracción b). Los parámetros fueron calculados con el método de Guerra y de Swanepoel. Los espectros pertenecen a una película de α -SiC:H preparada con un flujo de hidrogeno de 15 sccm y tratada térmicamente a 400°C.

Con el espectro de transmisión, la curva T_α y tomando encuentra el espesor y los parámetros del modelo del índice de refracción utilizado, se hace un ajuste de curva tomando como restricción la curva T_α con el fin de fijar el borde de absorción y evitar cualquier variación de los cuatro parámetros fuera de esta restricción. Del ajuste son obtenidos los parámetros d , A , B y C . Conocidos estos parámetros y con la ecuación 3.4.10, el coeficiente de absorción es determinado.

El método propuesto por Guerra fue aplicado a 47 simulaciones para comprobar su precisión frente al método de Swanepoel y el software Puma. Así mismo, fue usado en varias medidas reales con diferentes propiedades ópticas. Los resultados obtenidos muestran una mejora considerable del método de Swanepoel (Guerra, et al). Como ejemplo en la figura 3.12 se muestra una comparación del método Guerra con el de Swanepoel.

CAPÍTULO IV

4. Resultados y discusión.

En este capítulo se presentan los resultados del análisis de los espectros de transmitancia ultravioleta visible de películas delgadas de a -SiC y a -SiC:H sintetizadas sobre sustratos de CaF_2 por la técnica pulverización catódica de radiofrecuencia reactiva. La deposición de las películas delgadas se realizó con diferentes proporciones de flujo de gas de argón e hidrógeno (ver sección 3.1). Los experimentos realizados tuvieron por objetivo el estudio de la influencia de hidrógeno durante el proceso de deposición y el tratamiento térmico sobre los parámetros ópticos de las películas de a -SiC y a -SiC:H.

4.1. Cálculo de las constantes ópticas (espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción).

Como primer paso, para estudiar las propiedades ópticas de las películas delgadas de a -SiC y a -SiC:H se buscaron los parámetros adecuados de deposición tal que, los espectros de transmisión óptica presenten suficientes franjas de interferencia (ver figura 4.1 a). Esta es una característica imprescindible para poder aplicar el método numérico con el cual se extrae el espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de las películas delgadas (Guerra, 2010).

Tabla 4.1 Valores de los parámetros A y B de la expansión de Cauchy ($n = A + B/\lambda^2$) del índice de refracción de las películas crecidas con flujos de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno.

Películas	A	B
0 sccm H_2	1.764 ± 0.001	$(3.56 \pm 0.03) \times 10^4$
5 sccm H_2	1.827 ± 0.001	$(3.25 \pm 0.03) \times 10^4$
15 sccm H_2	1.816 ± 0.001	$(1.72 \pm 0.01) \times 10^4$

En la figura 4.1 a) se muestran los espectros de transmisión óptica UV/VIS/NIR de las películas de a -SiC y a -SiC:H medidas en incidencia normal y en el rango de longitudes de onda de 190 a 1100 nm. Las franjas de interferencia presentes en el espectro de transmitancia son producto de la interferencia debido a la diferencia de camino óptico por las múltiples reflexiones entre las interfaces aire/película y película/sustrato. Los espesores calculados de las películas preparadas con 0, 5 y 15 sccm de H_2 fueron de 652, 411 y 435 nm, respectivamente.

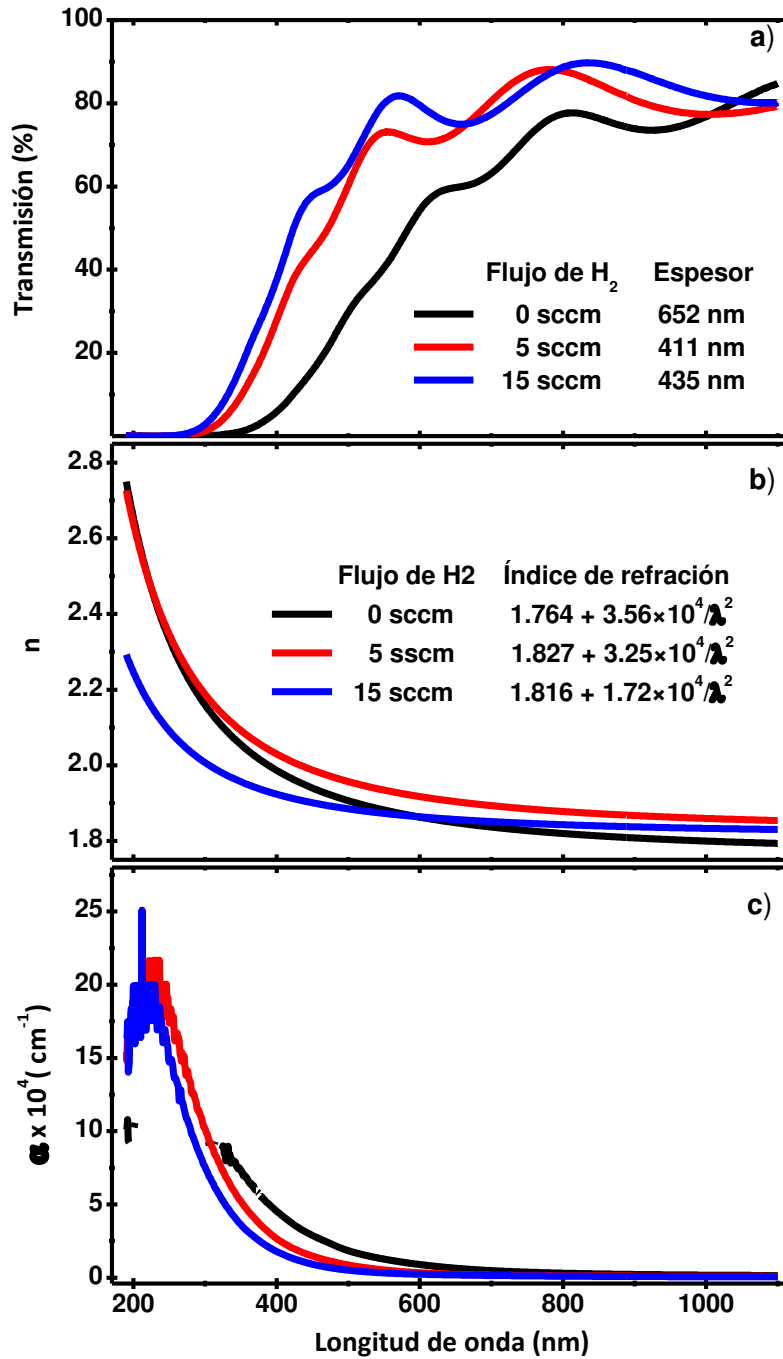


Figura 4.1 Espectros de transmitancia óptica UV/VIS/NIR medidos a temperatura ambiente de películas depositadas sobre sustratos de CaF₂ utilizando diferentes valores de flujo de hidrógeno durante el proceso de crecimiento 0, 5 y 15 sccm a), Índice de refracción b) y coeficiente de absorción c) en función de la longitud de onda, calculados con el método de Guerra (Guerra et al, 2013).

El índice de refracción (figura 4.1 b), se obtuvo con el método propuesto por Guerra (Guerra et al, 2013), el cual emplea la fórmula de dispersión de Cauchy ($n = A + B/\lambda^2$). La tabla 4.1

muestra los valores calculados para los parámetros A y B . En la figura 4.1 c) se presenta una gráfica comparativa de los espectros del coeficiente de absorción de las tres películas en estudio. Como se puede apreciar, estos manifiestan una disminución de absorción en la región de Urbach con el incremento del flujo de hidrógeno en la matriz. Esto se atribuye a una disminución de estados localizados dentro de la banda prohibida (Brodsky et al., 1970; Kalomiros et al., 1994).

4.2. Estudio de la influencia de hidrógeno.

En materiales amorfos existen varias formas de determinar valores representativos del ancho de banda a partir del coeficiente de absorción. Es importante recalcar que estos modelos y representaciones son solo aplicables a la región de la absorción fundamental y que la información de la absorción fundamental en la mayoría de casos solo se puede obtener en películas lo suficientemente delgadas (Guerra, 2010). Los modelos y representaciones del coeficiente de absorción usados para el cálculo del ancho de banda son: el valor E_{04} , el modelo de Tauc (Tauc, 1968) y el ancho de banda E_{CU} (Guerra, et al., 2011).

Primero, el valor de energía para el cual el coeficiente de absorción es 10^4 cm^{-1} corresponde al ancho de banda E_{04} (ver figura 4.2 a). Luego, para calcular el valor del ancho de banda según el modelo de Tauc se despeja E_g en la siguiente ecuación $\alpha = B(E - E_g)^2 / E$:

$$\sqrt{\alpha E} = B'(E - E_g) \quad (4.2.1)$$

Aquí, α es el coeficiente de absorción, E es la energía de los fotones absorbidos, E_g es la energía del ancho de banda y B' una constante que depende de la probabilidad de transición electrónica. El método de Tauc es aplicable solo a espectros que presenten una relación lineal en la región de absorción fundamental en la gráfica $\sqrt{\alpha E}$ en función de E .

En la figura 4.2 b) se muestra el ajuste de Tauc, en el cual se ha graficado la expresión $\sqrt{\alpha E}$ en función de E y donde se ha realizado una extrapolación en la región lineal de los espectros. La intersección con el eje de energía E proporciona el valor del ancho de banda según el modelo de Tauc (E_{Tauc}).

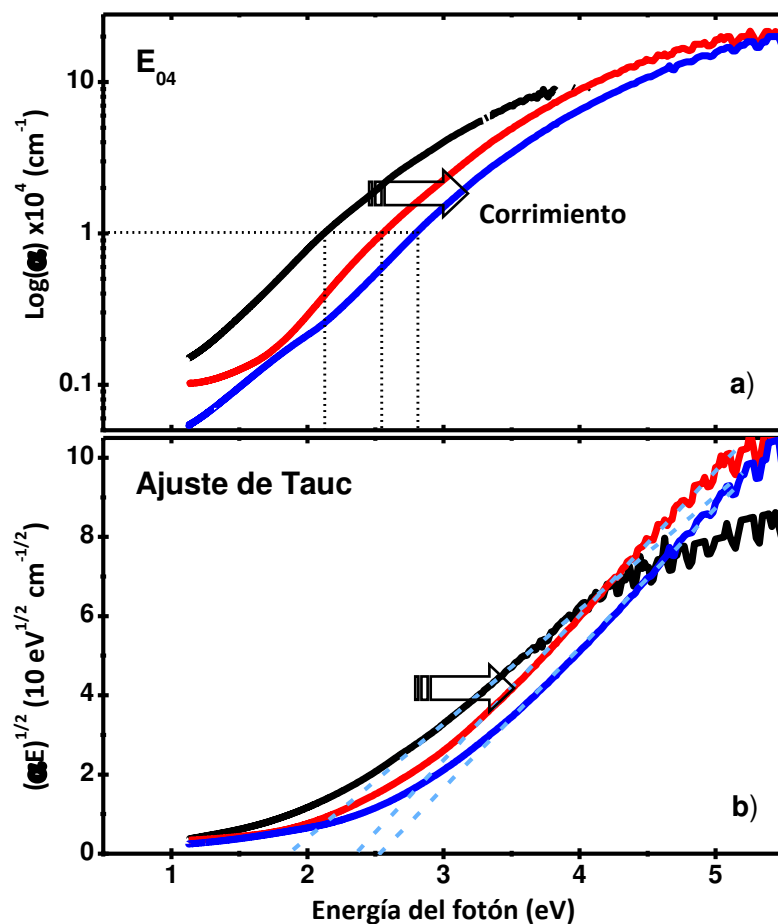


Figura 4.2 Coeficiente de absorción en escala logarítmica en función de la energía de los fotones, de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con flujos de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno, E_{04} es el ancho de banda a), ajuste de Tauc mostrando una buena relación lineal b).

En la tabla 4.2 se presentan los valores del ancho de banda obtenidos con las representaciones de Tauc y E_{04} . Las películas preparadas con hidrógeno presentan valores de ancho de banda superiores a la película sin hidrógeno, característica que se atribuye a una saturación de los enlaces libres (Kalomiros, et al, 1994).

Tabla 4.2 Valores del ancho de banda de las películas según el modelo de Tauc y el valor E_{04} .

Películas	$E_{\text{Tauc}} \text{ (eV)}$	$E_{04} \text{ (eV)}$
0 sccm H_2	1.891 ± 0.012	2.199
5 sccm H_2	2.422 ± 0.017	2.55
15 sccm H_2	2.597 ± 0.023	2.796

4.3. Estudio de la influencia del tratamiento térmico.

Las películas de α -SiC y α -SiC:H fueron tratadas térmicamente dentro de un tubo de cuarzo mantenido a baja presión. Las temperaturas de trabajo fueron de 300 a 700 °C en pasos de 100 °C durante 15 minutos cada uno. En las gráficas usaremos la notación AG (as grown) para las películas sin tratamiento térmico.

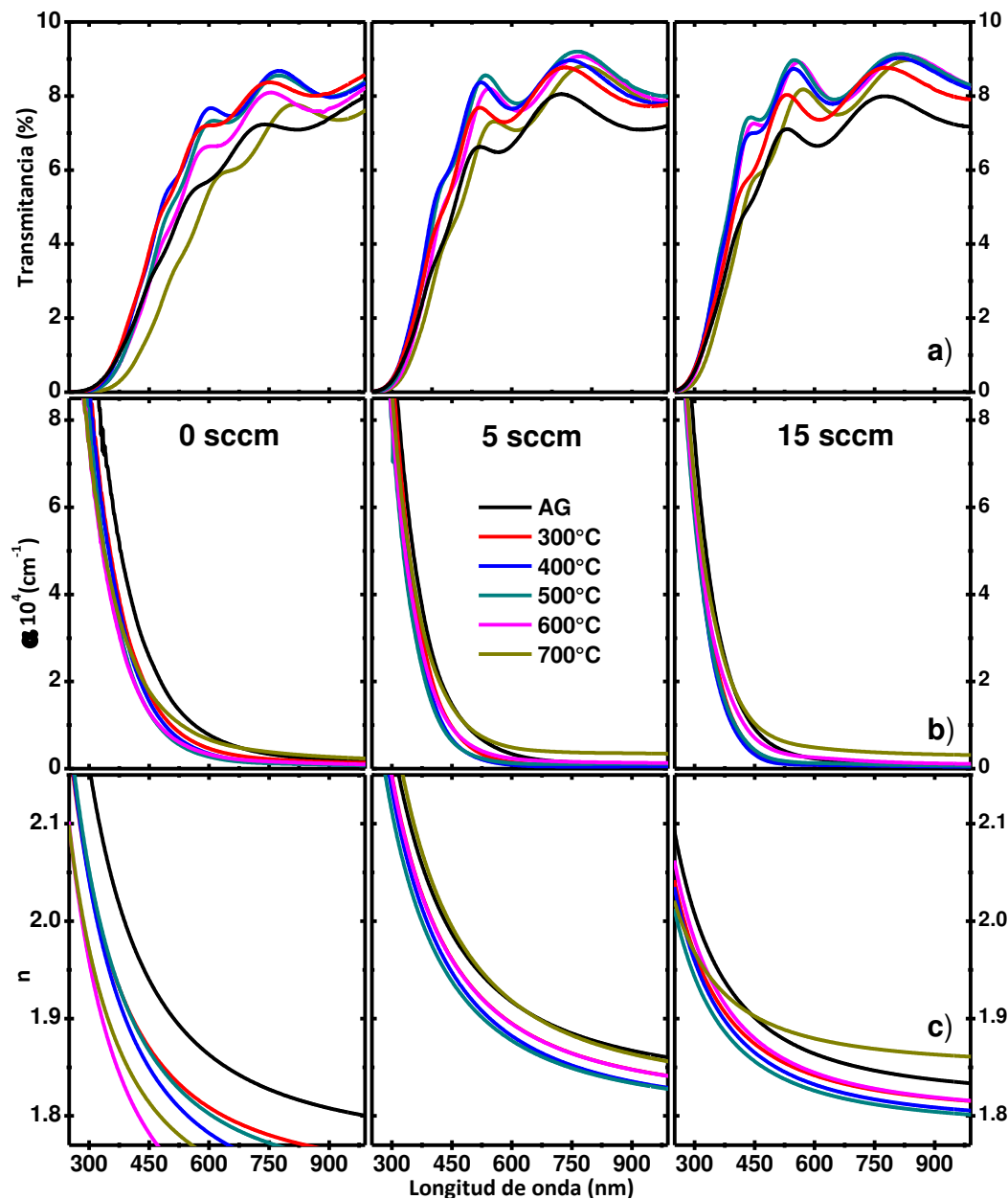


Figura 4.3 Espectros de transmitancia a), coeficiente de absorción b), e índice de refracción c), en función de la longitud de onda de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con flujos de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno. Las películas fueron tratadas térmicamente de 300 a 700 °C en pasos de 100 °C.

La figura 4.3 a) reúne todos los espectros de transmisión en función de la longitud de onda de las muestras preparadas con flujo de 0, 5 y 15 sccm de hidrógeno, las cuales posteriormente fueron sometidas a tratamientos térmicos controlados hasta temperaturas de 700 °C. A partir de estos espectros se han encontrado los coeficientes de absorción (figura 4.3 b). Los espectros del coeficiente de absorción muestran una disminución en el borde de absorción cuando la película es tratada térmicamente. Este comportamiento se observa hasta los 500 °C para la película sin hidrógeno y 400°C para las películas hidrogenadas, a partir de esta temperatura los bordes de absorción vuelven a aumentar. Los índices de refracción de las películas en estudio se muestran en la figura 4.3 c). El índice de refracción de la película sin hidrógeno tiene un comportamiento aleatorio, mientras que para el caso de las películas hidrogenadas, este disminuye con el tratamiento térmico hasta los 600°C y para temperaturas mayores empieza a incrementar.

Por debajo de la región de Tauc el coeficiente de absorción obedece la regla empírica de Urbach ($\alpha = \alpha_0 \exp[\beta(E - E_0)]$). Para los fines de este trabajo utilizaremos una variante conocida como el modelo de Cauchy-Urbach.

$$\alpha = \alpha_0 \exp[\beta(E - E_0)] \quad 4.3.1$$

Aquí, α_0 , E_0 son casi independientes de la energía por lo cual son consideradas como constantes, y β es la pendiente de Urbach, parámetro que contiene información del grado de desorden inducido por la ausencia de simetría, así como de defectos y otros estados localizados dentro de la banda prohibida (Morigaki, 1999). Si rescribimos esta ecuación en escala logarítmica y definimos $\varphi = \ln \alpha$ y $\varphi_0 = \ln \alpha_0 - E_0 \beta$ se obtiene:

$$\varphi = \varphi_0 + \ln(E) + \beta E \quad 4.3.2$$

Aquí tenemos la ecuación de una curva de intercepto $\varphi_0 = \ln \alpha_0 - E_0 \beta$ y pendiente β . En esta ecuación no es posible hacer un ajuste ya que los valores α_0 y E_0 están relacionados por la constante φ_0 , por lo tanto, pueden tomar cualquier valor. Sin embargo, si dos o más curvas que cumplen con la ecuación 4.3.2 comparten el punto $(E_0, \alpha_0 E_0)$, entonces el ajuste de curva sería posible. Siguiendo este procedimiento se ha realizado un ajuste de todos los espectros del coeficiente de absorción de las películas, las cuales han sido calentadas a diferentes temperaturas

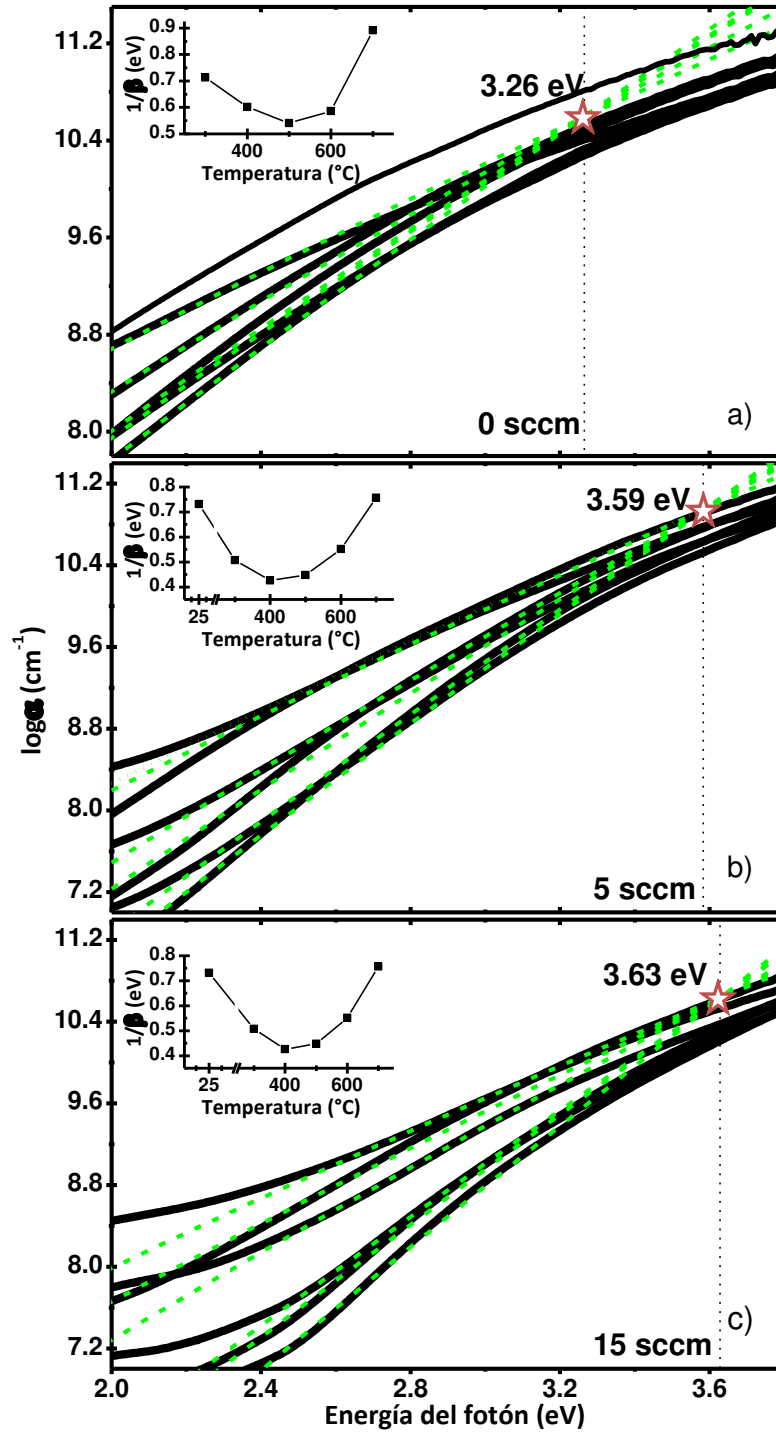


Figura 4.4 Coeficiente de absorción en escala logarítmica en función de la energía de los fotones de las películas depositadas sobre sustratos de CaF_2 y crecidas con concentraciones de 0 sccm a), 5 sccm b) y 15 sccm c) de hidrógeno. Los espectros fueron tratados térmicamente de 300 $^{\circ}\text{C}$ a 700 $^{\circ}\text{C}$ en pasos de 100 $^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos cada uno. El foco de Urbach fue determinado a partir de un ajuste global realizado con todos los espectros de absorción de cada película. En las gráficas insertas se muestra el cambio de la energía de Urbach en función de la temperatura del tratamiento térmico.

Al graficar $\ln \alpha$ versus E de todas las medidas calentadas de 300 a 700 °C (ver figura 4.4), se nota que estos espectros convergen en el punto $(E_0, \alpha_0 E_0)$, donde E_0 es llamado el foco de Urbach, el cual ha sido observado experimentalmente y es considerado como una constante (Zhang, et al., 1992), para calcular los valores de los parámetros α_0 , E_0 y β se realiza un ajuste a la gráfica $\log \alpha$ versus E de las medidas a diferentes temperaturas. En este ajuste los parámetros E_0 y α_0 se asumen constantes del material, por lo que no deberían cambiar por el tratamiento térmico, pero si con el flujo de hidrógeno. El ancho de banda E_{CU} es determinado restando la energía de Urbach ($E_u = 1/\beta$) al parámetro E_0 en cada medida.

En la figura 4.4 a) se muestra el ajuste global de la película de α -SiC, en la cual no se ha considerado el espectro de absorción medido a temperatura ambiente, debido a que se observa que aparentemente no contiene el foco. El punto de convergencia encontrado fue de $(E_0, \alpha_0) = (3.26 \pm 0.02 \text{ eV}, 1.21 \times 10^4 \pm 1.03 \text{ cm}^{-1})$. En la gráfica inserta en la figura 4.4 a), se muestra E_u versus la temperatura del tratamiento térmico. Se observa una disminución de E_u cuando la película es calentada, este comportamiento se observa hasta los 500 °C.

En los ajustes de las películas con 5 sccm (figura 4.4 b) y 15 sccm (figura 4.4 c) flujo de hidrógeno se han considerado todos los espectros. Los puntos de convergencia obtenidos fueron: $(E_0, \alpha_0) = (3.59 \pm 0.01 \text{ eV}, 1.58 \times 10^4 \pm 1.03 \text{ cm}^{-1})$ y $(E_0, \alpha_0) = (3.63 \pm 0.01 \text{ eV}, 1.12 \times 10^4 \pm 1.02 \text{ cm}^{-1})$.

En ambos casos la energía de Urbach disminuye con la temperatura de tratamiento térmico hasta los 400 °C. El foco de Urbach calculado es mayor para la película que fue preparada con mayor flujo de hidrógeno. En general las pendientes del coeficiente de absorción de la figura 4.4 disminuyen con el tratamiento térmico y al mismo tiempo lo hacen las colas de Urbach. Este comportamiento sucede hasta los 400 ó 500 °C de tratamiento térmico, lo cual sugiere que el desorden disminuye hasta esta temperatura.

Por último, se ha encontrado el foco de Urbach para todas las películas estudiadas, cuyos valores son. $3.26 \pm 0.02 \text{ eV}$ (0 sccm de H_2), $3.59 \pm 0.01 \text{ eV}$ (5 sccm de H_2), $3.63 \pm 0.01 \text{ eV}$ (15 sccm de H_2) Comparando estos valores, es posible apreciar que la energía del foco de Urbach aumenta con el incremento de flujo del gas hidrógeno durante el proceso de deposición

Ahora se va analizar las implicancias del foco de Urbach, para ello se reemplaza el valor E_{04} en la ecuación Urbach.

$$\alpha = \alpha_{04} \exp[\beta(E_{04} - E'_0)] \quad 4.3.3$$

En escala logarítmica se obtiene lo siguiente:

$$E_{04} = E'_0 - E_U \ln\left(\frac{\alpha}{\alpha_{04}}\right) \quad 4.3.4$$

En esta ecuación los parámetros E_{04} y E_U están relacionados linealmente, siempre que E_{04} que caiga dentro de la región de Urbach. En la figura 4.5 se ha realizado las graficas de la ecuación 4.3.4 de las tres películas estudiadas. Se observa una buena dependencia lineal en los tres casos.

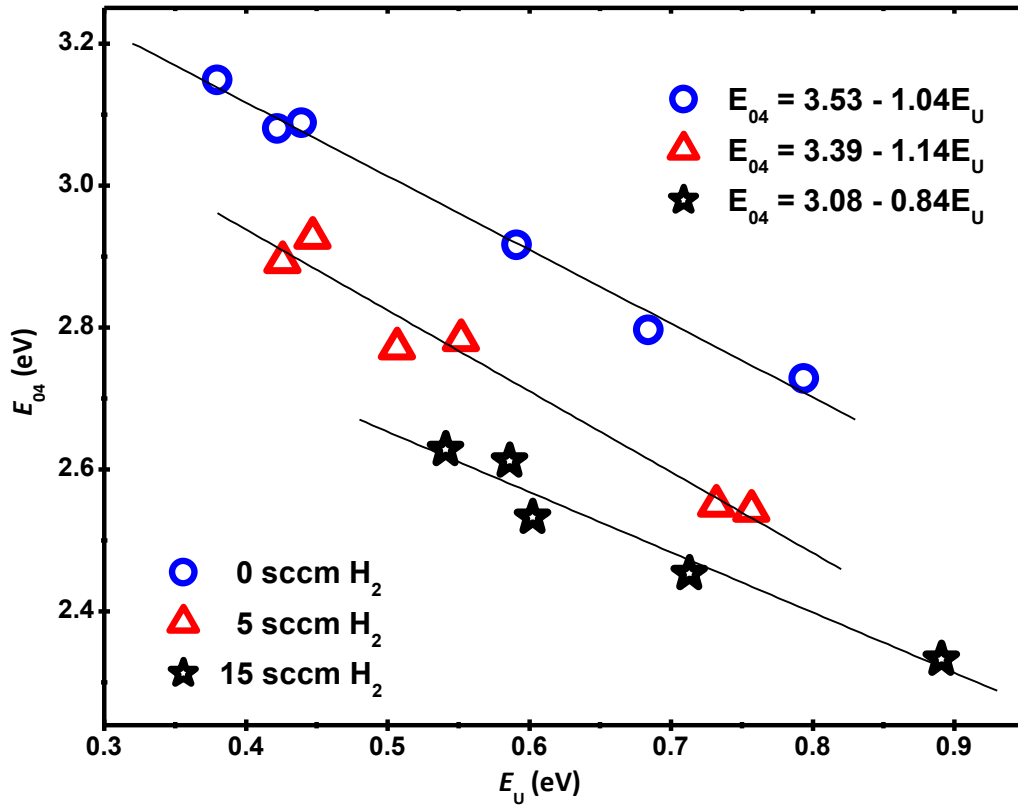


Figura 4.5 Dependencia del valor E_{04} en función de la energía de Urbach E_U de las películas crecidas con de 0, 5 y 15 sccm de flujo de hidrógeno mostrando una buena dependencia lineal.

Es importante recalcar que los valores de intercepto son parecidos a los valores de los focos de Urbach encontrados (ver tabla 4.3), con una diferencia de 0.2 eV el cual puede ser atribuido debido a que el ajuste se realizo con pocos puntos.

Tabla 4.3 Comparación de los valores del del foco de Urbach y el valor E'_0 .

Películas	Foco de Urbach (eV)	E'_0 (eV)
0 sccm H ₂	3.26 ± 0.02	3.08 ± 0.07
5 sccm H ₂	3.59 ± 0.01	3.39 ± 0.06
15 sccm H ₂	3.63 ± 0.01	3.59 ± 0.03

En la figura 4.6 se ha graficado el ancho de banda versus la temperatura del tratamiento térmico, correspondiente a las películas de *a*-SiC y *a*-SiC:H. El ancho de banda fue calculado por tres caminos diferentes, el modelo de Tauc, el modelo E_{CU} y el valor E_{04} , obteniéndose valores diferentes en cada caso. En principio los modelos pueden no dar el valor del ancho de banda absoluto pero si una representación de él.

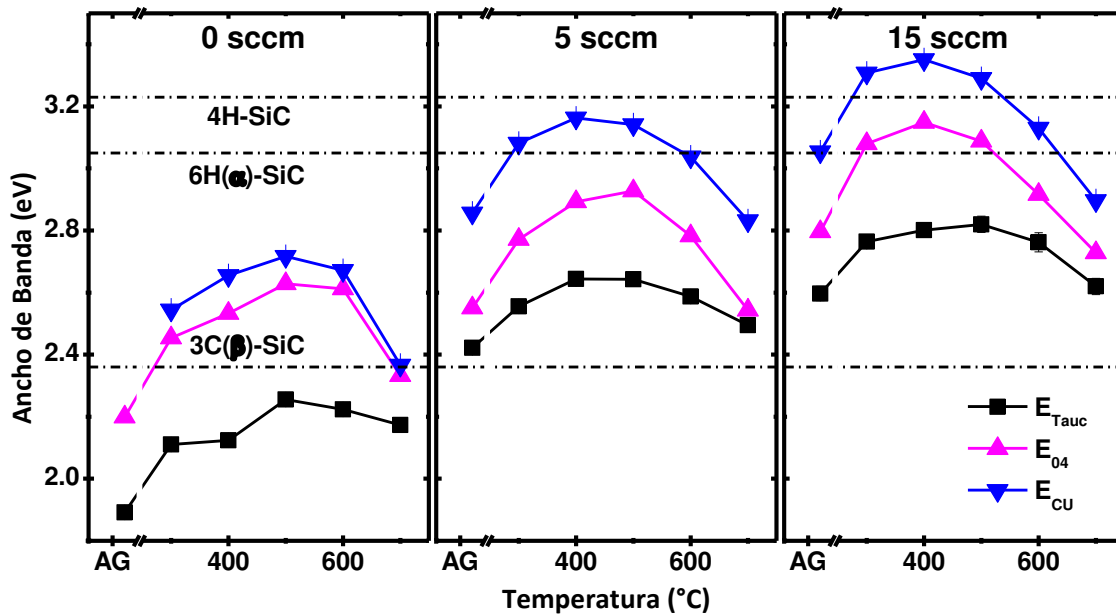


Figura 4.6 Ancho de banda en función de la temperatura del tratamiento térmico de las películas depositadas sobre sustratos de CaF₂ y crecidas con de 0, 5 y 15 sccm de flujo de hidrógeno. El ancho de banda fue determinado por el modelo de Tauc, usando los parámetros obtenidos a partir del modelo de Cauchy-Urbach y el valor E_{04} .

El ancho de banda se incrementa con la incorporación de hidrógeno en la matriz amorfa de SiC. Se observa un ancho de banda mayor cuando el material es producido con un flujo mayor de hidrógeno. En este caso el ancho de banda incrementa mediante la saturación de los enlaces libres por los átomos de hidrógeno.

El ancho de banda también aumenta con el tratamiento térmico hasta los 400 ó 500 °C. Esto se debe al reordenamiento de los átomos en la matriz amorfa de las películas. Asimismo, se observa que el cambio del ancho de banda versus la temperatura de tratamiento térmico presentan un comportamiento similar en los tres modelos utilizados para su cálculo: un aumento hasta los 400 ó 500°C y una reducción para mayores temperaturas. Diversos trabajos de investigación han estudiado el comportamiento solo de películas de *a*-SiC:H y estos aseguran que la disminución del ancho de banda se debe a la difusión de hidrogeno en la película (Zhu F, et al., 2010; Kim, et al., 2002). De acuerdo a la figura 4.6 se observa que la caída del ancho de banda sucede en ambos materiales, *a*-SiC y *a*-SiC:H. por lo que se puede concluir que la caída del ancho de banda no solo se debe a la difusión de hidrogeno fuera del material, sino también es una característica propia del SiC amorfo.

CAPÍTULO V

5. Conclusiones.

En la presente tesis se ha realizado un estudio sistemático de las propiedades ópticas de películas delgadas de a -SiC y a -SiC:H. El trabajo está centrado básicamente en entender los efectos de la influencia del hidrógeno en la matriz amorfa del SiC, controlando el flujo de hidrógeno durante el proceso de deposición. Luego se han analizado los cambios producidos en las constantes ópticas de las películas cuando estas son sometidas a tratamientos térmicos controlados, específicamente el ancho de banda. Así mismo, se reporta la existencia del foco de Urbach y la dependencia de este con el flujo de hidrógeno incorporado en la matriz amorfa de SiC.

Preparación de las películas: Se ha logrado preparar películas delgadas de a -SiC y a -SiC:H mediante la técnica pulverización catódica de radiofrecuencia reactiva en una atmósfera de argón-hidrógeno, en la cual se ha variado el flujo de gas de hidrógeno y el tiempo de deposición. Las películas hidrogenadas requieren mayor tiempo de deposición, ya que los átomos de hidrógeno son muy livianos. Con el fin de mantener condiciones similares de deposición la presión total se mantiene disminuyendo el flujo de argón. Debido a esto la tasa de deposición es menor al incrementar la presión parcial de hidrógeno en la atmósfera durante el proceso de deposición por lo que el tiempo de deposición se incrementa con el fin de obtener películas delgadas con espesores similares.

Caracterización y determinación de las constantes ópticas: Se han encontrado los parámetros ópticos de las películas de a -SiC y a -SiC:H mediante medidas de transmitancia óptica en incidencia normal. A través del espectro obtenido y usando el método propuesto por Guerra, se ha calculado el espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de las películas. Luego, a partir de la región fundamental del coeficiente de absorción se determinó el ancho de banda.

Estudio del ancho de banda: Se ha determinado el ancho de banda óptico de las películas de a -SiC y a -SiC:H empleando diferentes representaciones del coeficiente de absorción. Se ha calculado el ancho de banda de Tauc, el valor E_{04} , el foco de Urbach y el ancho de banda E_{CU} . Es importante resaltar que el cálculo del ancho de banda con el modelo de Tauc fue posible ya que

el coeficiente de absorción de las muestras en la representación de Tauc presentan una relación lineal (ver figura 4.2).

Estudio del ancho de banda en función del contenido de hidrógeno: Se ha encontrado que la incorporación de hidrógeno en la matriz del SiC amorfo, induce el incremento del ancho de banda a través de la pasivación de los enlaces libres por los átomos de hidrógeno. Los valores del ancho de banda aumentan de 1.9 a 2.4 eV según el modelo de Tauc con la incorporación de hidrógeno (ver tabla 4.2).

Estudio del ancho de banda en función de la temperatura del tratamiento térmico: El tratamiento térmico induce el incremento de ancho de banda a partir del reordenamiento de los átomos en la matriz amorfa. Se aprecia que el ancho de banda de las películas de *a*-SiC y *a*-SiC:H en función de la temperatura presenta el mismo comportamiento aumento del ancho de banda hasta 500 °C (para la película de *a*-SiC) y 400 °C (para las películas de *a*-SiC:H), lo cual sugiere que estas son las temperaturas óptimas del tratamiento térmico. A partir de estas temperaturas, el ancho de banda disminuye independientemente del modelo usado para su cálculo.

Por último, se ha encontrado el foco de Urbach para todas las películas estudiadas, cuyos valores son de 3.26 ± 0.02 eV (0 sccm de H₂), 3.59 ± 0.01 eV (5 sccm de H₂), 3.63 ± 0.01 eV (15 sccm de H₂). Comparando estos valores, es posible apreciar que la energía del foco de Urbach aumenta con el incremento de flujo del gas de hidrógeno durante el proceso de deposición.

CAPÍTULO VI

6. Referencias.

6.1 Artículos publicados en revistas arbitradas.

Guerra J. A., Montañez L., Erlenbach O., Galvez G., De Zela F., Winnacker A., “*Determination of the optical bandgap and disorder energies of thin amorphous SiC and AlN films produced by radio frequency magnetron sputtering*”, J. of Phys. Conf. Ser. **274** (2011) 1.

Montañez L., Guerra J. A., Kreppel S., De Zela F., Winnacker A., Weingärtner R., “*The effect of the annealing temperature on the optical and vibrational properties of a-SiC and a-SiC:H*”. Adv. Mater. (**Artículo en proceso de publicación**).

Guerra J. A., Tucto K., Montañez L., Steidl M., Weingärtner R., De Zela F., Winnacker A., “*Optical constants and thickness determination of dielectric thin films from single optical transmission measurements: an enhancement of the envelope method and a confidence analysis*”, J. of Phys. D: Appl. Phys. (**Artículo en proceso de publicación**).

6.2 Artículos relacionados al trabajo de tesis presentado.

Brodsky M. H., Title R. S., Weiser K., Pettit G. D., “*Structural, optical, and electrical properties of amorphous silicon films*”, Phys. Rev. **1** (1970) 2632.

Bullot J., Schmidt M. P., “*Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys*” Phys. Stat. Sol. (b) **143** (1987) 345.

Chambouleyron I, Martínez J. M, Moretti A. C., Mulaton, “*Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra*”, Appl. Opt. **36** (1997) 8238.

Cohen & Tannoudji, Vol 2 1977, “*Quantum Mechanics*”, (John Wiley & Sons).

Conde J. P., Chu V., Da Silva M. F., Kling A., Dai Z., Soares J. C., Arekat S., Fedorov A., Berberan M. N., Giorgis F., Pirri C. F., “*Optoelectronic and structural properties of amorphous silicon-carbon alloys deposited by low-power electron-cyclotron resonance plasma-enhanced chemical-vapor deposition*”, J. Appl. Phys. **85** (1999) 3327.

Faraldos M., 2002 “*Técnicas de análisis y caracterización de materiales*”, (Madrid: Consejo superior de investigaciones científicas).

Gerhardt R., 2011 “*Properties and applications of silicon carbide*”, (Published by InTech).

Guerra J. A., 2010 “*Determination of the Optical Bandgap of thin amorphous (SiC)_{1-x}(AlN)_x films*” (Lima: Tesis Pontificia Universidad Católica del Perú).

- Grosso & Pastori, 2000, *“Solid State Physics”*, (Academic Press).
- Jayant B., 2005, *“Silicon carbide power devices”*, (Word scientific publishing).
- Kalomiros J. A., Papadopoulos A., Logothetidis S., *“Optical properties of a-SiC:H thin films grown by rf sputtering”*, Phys. Rev. B **49** (1994) 8191.
- Kim Y., Cho S., Hong B., Suh S., Jang G., Yoon D., *“Annealing effects on the optical properties of a-SiC:H films deposited by PECVD”* Mat Transac. **8** (2002) 2058.
- Macleod H. A., 2001, *“Thin Film Optical Filters”*, (Bristol: Adam Hilger).
- Morigaki K., 1999, *“Physics of amorphous semiconductors”*, (London: World Scientific Publishing Company).
- Mott & Davis, 1971, *“Electronic processes in non-crystalline materials”*, (Clarendon press Oxford).
- Pereyra I. Villacorta C. A., Carreño M. N. P., Prado R. J., Fantini M. C. A., Braz. *“Highly ordered amorphous silicon-carbon alloys obtained by RF PECVD”*, J. Phys. **30** (2000) 533.
- Petrich M. A., Gleason K. K., Reimer J. A., *“Structure and properties of amorphous hydrogenated silicon carbide”*, Phys. Rev. B **36** (1987) 9722.
- Poelman D. & Smet P. F., *“Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review”*, J. Phys. D: Appl. Phys. **36** (2003) 1850.
- Seshan K, 2002, *“Handbook of thin-film deposition processes and techniques”*, (William Andrew publishing).
- Singh J., 2006, *“Optical properties of condensed matter and applications”*, (John Wiley & Sons, Ltd).
- Singh J. & Shimakawa k., 2003, *“Advances in amorphous semiconductors”*, (Taylor & Francis)
- Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., 2007, *“Principles of instrumental analysis”*, (Thomson).
- Street R. A., 1991 *“Hydrogenated silicon carbide”*, (Cambridge solid state science series).
- Sutton A., 1993, *“Electronic Structure of Materials”*, (Oxford University Press).
- Swanepoel R., *“Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon”*, J. Phys E. Sci. Instrum. **16** (1983) 1214.
- Tauc J., *“Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”*, Res. Bull. **3** (1968) 37.

- Urbach F., “*The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*” Phys. Rev. **92** (1953) 1324.
- Wassa K., Kitabatake M. Adachi H., 2004 “*Thin Film Materials Technology*”, (William Andrew publishing).
- Weaire, “*Existence of a gap in the electronic density of state a tetrahedrally bonded solid arbitrary structure*”, Phys. Rev. Lett. **26** (1971) 1541.
- Wijesundara M. & Azevedo R., 2011, “*Silicon carbide Microsystems for harsh environments*”, (Springer).
- Yoon Soo Park, 1998, “*SiC Materials and Devices*”, Vol. **52** (Academic Press).
- Yu Y., 2004, “*Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*” (Springer, 3rd Ed.).
- Zhang F., Xue H., Song Z., Guo y., Chen G., “*Effect of high-temperature annealing on the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon-carbon films*”, Phys. Rev. B **46** (1992) 4590.
- Zhu F., Hu J., Matulionis I., Deutsch T., Gaillard N., Miller E., Madan A., “*Amorphous silicon carbide photoelectrode for hydrogen production from water using sunlight*”, Solar Energy Book. (2010) 353.